

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-119364

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 C 1/12

G 0 3 C 1/12

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願平9-283813

(22) 出願日 平成9年(1997)10月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 日置 孝徳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

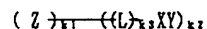
(57) 【要約】

【課題】 高感度でかつ保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

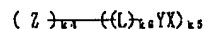
【解決手段】 下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物のうち少なくとも1つと、特定のヒドロキシルアミン系化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

一般式(I)



一般式(II)



電位を持つ。2) Xは電子供与基である。3) Yは水素原子以外の脱離基を表し、X Yの酸化体は結合が解裂しラジカルX・と脱離基Yを与える。

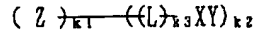
式中、Zはハロゲン化銀への吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。k₁は0、1、2、3、4を表す。k₂は1、2、3、4、k₃は0又は1、k₄及びk₅は1、2、3、4、k₆は0又は1である。X Y (又はY X) は電子共与基を構成する部分構造からなる。但し、1) X Yは0から1.4 vの間の酸化 20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物のうち少なくとも1つと、下記一般式 (L) で表される化合物のうち少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

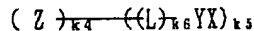
【化1】



式中、Zはハロゲン化銀への吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。k₁は0、1、2、3、4を表す。k₂は1、2、3、4を表す。k₃は0又は1である。XYは電子供与基を構成する部分構造からなる。

一般式 (II)

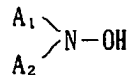
【化2】



式中、Z、L、X、Yは一般式 (I) と同義である。k₄、及びk₅は1、2、3、4を表す。k₆は0又は1である。YXは電子供与基を構成する部分構造からなる。但し、1) XY (又はYX) は0から1、4 vの間の酸化電位を持つ。2) Xは電子供与基である。3) Yは水素原子以外の脱離基を表し、XY (又はYX) の酸化体は結合が解裂しラジカルX・と脱離基Yを与える。

一般式 (L)

【化3】



式 (L) 中、A₁、及びA₂は各々、水素原子、又は1価の置換基を表す。また、互いに結合して環を形成しても良い。

【請求項2】 請求項1記載の一般式 (I) 又は (II) 以外の増感色素で分光増感されていることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、高感度で被りが少なく保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために、多大の努力がなされてきた。また、特に分光増感されたハロゲン化銀写真感光材料の高感度化が強く望まれていた。分光増感技術は高感度で色再現性に優れた感光材料を製造する上で極めて重要かつ必須の技術である。分光増感剤は本来ハロゲン化銀写真乳剤が実質的に吸収しない、長波長域の光を吸収しハロゲン化銀に伝達する作用を有している。従って、分光増感剤

2

による光補足量の増加は写真感度を高めるのに有利となる。このため、ハロゲン化銀乳剤への添加量を増加させて、光補足量を高める試みがなされている。しかしながら、ハロゲン化銀への添加量を増加させて、光補足量を高める試みがなされてきた。しかしながら、ハロゲン化銀乳剤への分光増感剤の添加量は最適量を過ぎて添加すれば、かえって大きな減感をもたらす。これは、一般に色素減感と言われるもので、実質的に増感色素による光吸収がないハロゲン化銀固有の感光域において減感を生ずる減少である。色素減感が大きいと分光増感効果はあるのに総合的な感度は低くなってしまふ。換言すれば、色素減感が減少すれば、その分だけ分光感度が上昇する。従って分光増感技術において、色素減感の改善は大きな課題である。

【0003】 また、谷忠昭 (T. Tani) 等著、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 94巻、1298ページ (1990年) に記載されているように、-1.25 vより貴な還元電位を持つ増感色素は分光増感の相対量子収率が低いことが知られている。このような色素の分光増感の相対量子収率を高めるために、“ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス” (The Theory of the Photographic Process) 259-265頁 (1966年刊) に記載されているような正孔捕獲による強色増感が提案されている。

【0004】 上記の減感を解消するための強色増感剤としては、増感色素よりも卑な酸化電位を持つ化合物を併用すればよい。例えば、米国特許第2,313,922号、同2,075,046号、同2,448,858号、同2,680,686号、英国特許第1,230,449号、ベルギー特許第771,168号などが知られている。しかし、これらによる高感度化効果は不十分であり、さらなる高感度化が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高感度で被りが少なく、保存安定性に優れたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

【0006】

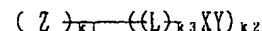
【課題を解決するための手段】 本発明の課題は鋭意研究を行なった結果、下記的手段によって達成することができた。すなわち、

【0007】 (1) 下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物のうち少なくとも1つと、下記一般式 (L) で表される化合物のうち少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

【0008】

【化4】



【0009】 式中、Zはハロゲン化銀への吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒

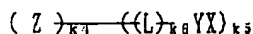
3

素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。 k_1 は0、1、2、3、4を表す。 k_2 は1、2、3、4を表す。 k_3 は0又は1である。 XY は電子供与基を構成する部分構造からなる。

一般式 (II)

【0010】

【化5】

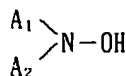


【0011】式中、 Z 、 L 、 X 、 Y は一般式 (I) と同義である。 k_4 、及び k_5 は1、2、3、4を表す。 k_6 は0又は1である。 YX は電子共与基を構成する部分構造からなる。但し、1) XY (又は YX) は0から1、4 v の間の酸化電位を持つ。2) X は電子供与基である。3) Y は水素原子以外の脱離基を表し、 XY (又は YX) の酸化体は結合が解裂しラジカル $X\cdot$ と脱離基 Y を与える。

一般式 (L)

【0012】

【化6】



【0013】式 (L) 中、 A_1 、及び A_2 は各々、水素原子、又は1価の置換基を表す。また、互いに結合して環を形成しても良い。

(2) (1) 記載の一般式 (I) 又は (II) 以外の増感色素で分光増感されていることを特徴とする (1) 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0015】以下に本発明に使用する化合物について詳細に説明する。 Z として表される光吸収基は、いかなるメチン色素でも良いが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー (F. M. Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21、22頁

4

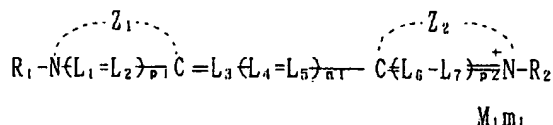
の (XI)、(XII)、(XIII) に示されているものが好ましい。

【0016】 Z で示される光吸収基のうち好ましくは、下記一般式 (III)、一般式 (IV)、(V)、(VI) 又は一般式 (VII) から選ばれた化合物であるときより好ましい。

一般式 (III)

【0017】

【化7】

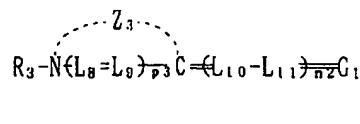


【0018】式 (III) 中、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、及び L_7 はメチン基を表す。 p_1 、及び p_2 は0又は1を表す。 n_1 は0、1、2、又は3を表す。 Z_1 及び Z_2 は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 R_1 及び R_2 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 Z_1 、 Z_2 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、及び L_7 のうち少なくとも1つは、(L) k_3-XY 、又は (L) k_6-YX で置換されている。

【0019】一般式 (IV)

【0020】

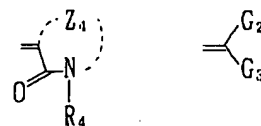
【化8】



【0021】式 (IV) 中、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、及び L_{11} はメチン基を表す。 p_3 は0又は1を表す。 n_2 は0、1、2、又は3を表す。 Z_3 は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 R_3 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 M_2 は電荷均衡対イオンを表し、 m_2 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 G_1 は下記で表される。

【0022】

【化9】



【0023】 Z_4 は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 R_4 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 G_2 、及び G_3 は、各々独立してシアノ基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、又は、アルキルスルホニル基を表す。但し、

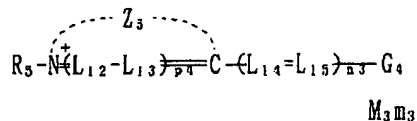
5

R_3 、 R_4 、 Z_3 、 Z_4 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 G_2 、及び G_3 のうち少なくとも1つは、 $(L)k_3-XY$ 、又は $(L)k_6-YX$ で置換されている。

一般式 (V)

【0024】

【化10】



【0025】式 (V) 中、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、及び L_{15} はメチン基を表す。 p_4 は0又は1を表す。 n_3 は0、

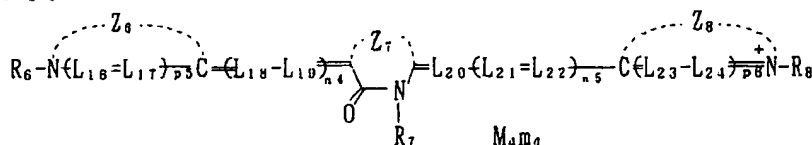
6

1、2、又は3を表す。 Z_5 は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 R_5 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 M_3 は電荷均衡対イオンを表し、 m_3 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 G_4 は置換又は無置換のアミノ基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。但し、 R_5 、 Z_5 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、及び G_4 のうち少なくとも1つは、 $(L)k_3-XY$ 、又は $(L)k_6-YX$ で置換されている。

10 一般式 (VI)

【0026】

【化11】



【0027】式 (VI) 中、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{23} 、及び L_{24} はメチン基を表す。 p_5 及び p_6 は0又は1を表す。 n_4 及び n_5 は0、1、2、又は3を表す。 Z_6 、 Z_7 及び Z_8 は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 M_4 は電荷均衡対イオンを表し、 m_4 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 R_6 、 R_7 、及び R_8 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表

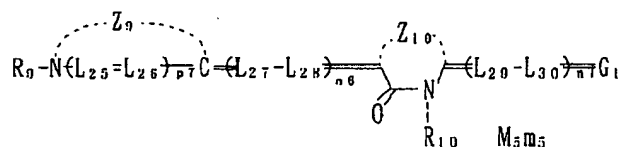
す。但し、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、

20 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{23} 、及び L_{24} のうち少なくとも1つは、 $(L)k_3-XY$ 、又は $(L)k_6-YX$ で置換されている。

【0028】一般式 (VII)

【0029】

【化12】



【0030】式 (VII) 中、 L_{25} 、 L_{26} 、 L_{27} 、 L_{28} 、 L_{29} 、及び L_{30} はメチン基を表す。 p_7 は0又は1を表す。 n_6 及び n_7 は0、1、2、又は3を表す。 Z_9 、及び Z_{10} は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 M_5 は電荷均衡対イオンを表し、 m_5 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 R_9 、及び R_{10} はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 G_1' は G_1 と同義である。但し、 R_9 、 R_{10} 、 Z_9 、 Z_{10} 、 L_{25} 、 L_{26} 、 L_{27} 、 L_{28} 、 L_{29} 、 L_{30} 、及び G_1' のうち少なくとも1つは、 $(L)k_3-XY$ 、又は $(L)k_6-YX$ で置換されている。

【0031】一般式 (III)、(IV)、(V)、(VI) 及び (VII) のうち、好ましくは (III) である。

【0032】一般式 (III)、(IV)、(V)、(VI) 及び (VII) において、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_8 、及び Z_9 で表される5又は6員の含窒素複素環としては、

【0033】チアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオ

キサゾール核、セリナゾリン核、セリナゾール核、ベンゾセリナゾール核、3、3-ジアルキルインドレニン核 (例えば3、3-ジメチルインドレニン)、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ〔4、5-b〕キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

40 【0034】好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核およびキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。特に、好ましくはベンゾオキサゾール核である。

【0035】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_8 、及び Z_9 上の置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子 (例えば塩素、臭素、碘素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、さ

7

らに好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル)、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルホニル)、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ)、

【0036】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなど)、

【0037】アミノ基、炭素1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基(例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基)、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基(例えばトリメチルヒドラジノ基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基(例えばウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基(例えばスクシンイミド基)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキルまたはアリールチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオ、フェニルチオなど)、炭素2から20、好ましくは

8

炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル)、炭素6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から8のアリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、

【0038】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基(ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基(例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基)も置換アルキル基に含まれることにする。)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の置換または無置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3、5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル)、

【0039】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良いヘテロ環基(例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル)が挙げられる。また、ベンゼン環、ナフタレン環やアントラセン環が縮合した構造をとることもできる。さらに、これらの置換基上にさらにVが置換していても良い。

【0040】Z₁、Z₂、Z₃、Z₅、Z₆、Z₈、及びZ₉上の置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基、スルホニル基、及びベンゼン環縮合であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アシル基、スルホニル基、及びベンゼン環縮合であり、特に好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、及びベンゼン環縮合である。最も好ましくは、フェニル基、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。

【0041】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、およびR₁₀はそれぞれアルキル基、アリール基、複素環基を表し、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換ア

9

ルキル基（例えば前述のZ₁などの置換基として挙げたVが置換した複素環基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジロキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN, N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエチル）、スルホアルケニル基（例えば、スルホプロベニル基）、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基））、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（例えば前述のZ₁などの置換基として挙げたVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-（1,3,5-トリアゾリル）、3-（1,2,4-トリアゾリル）、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（例えば前述のZ₁などの置換基として挙げたVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2

10

ーチエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる。）が挙げられる。

【0042】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、およびR₁₀のアルキル基として好ましくは、上述の無置換アルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、スルホアルケニル基、無置換アルキル基、無置換アリール基、無置換複素環基であり、さらに好ましくはメチル、エチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、フェニル、2-ピリジル、2-チアゾリルである。

【0043】Z₄は酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアン色素の酸性核の形をとることもできる。ここでいう酸性核とは、例えばジェームス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、198頁により定義される。具体的には、米国特許第3,567,719号、第3,575,869号、第3,804,634号、第3,837,862号、第4,002,480号、第4,925,777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。酸性核が、炭素、窒素、及びカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するとき好ましく、次の核が挙げられる。2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリジン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン、イソオキサゾリジン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキシソインダゾリニウム、3-オキシソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ〔3,2-a〕ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキササン-4,6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド〔1,2-a〕ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ〔1,5-b〕キナゾロン、ピラゾロ〔1,5-a〕ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ〔d〕チオフエン-1,1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2,3-ジヒドロベンゾ〔d〕チオフエン-1,1-ジオキサイドの核。

11

【0044】 Z_4 として好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンである。

【0045】 Z_7 、及び Z_{10} によって形成される5員又は6員の含窒素複素環は、 Z_4 によって表される複素環からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0046】 G_2 、及び G_3 としては、シアノ基、エステル基（例えば、エトキシカルボニル、メトキシカルボニル）、アシル基、カルバモイル基、又はアルキルスルホニル基（例えば、エチルスルホニル、メチルスルホニル）が挙げられる。

【0047】 G_4 としては、置換又は無置換のアミノ基、又はアリール基が挙げられるが、置換基としては前述のVが挙げられる。

【0048】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{24} 、 L_{25} 、 L_{26} 、 L_{27} 、 L_{28} 、 L_{29} 及び L_{30} はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_1 \sim L_{30}$ で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば置換もしくは無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキル基（例えばメチル、エチル、2-カルボキシエチル）、置換もしくは無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリール基（例えばフェニル、*o*-カルボキシフェニル）、置換もしくは無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、さらに好ましくは炭素数6から10の複素環基（例えばN、N-、ジエチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子（例えば塩素、臭

12

素、フッ素、沃素）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ）などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 等と共に環を形成することもできる。

【0049】 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_6 として好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは0、1であり、特に好ましくは1である。 n_5 、 n_7 として好ましくは0、1であり、さらに好ましくは0である。 n_1 、2、3、4、5、6、7が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0050】 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、及び M_5 は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン

(H^+)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1、3-ベンゼンスルホン酸イオン、1、5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2、6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。例えば、本発明では、スルホ基を SO_3^- と表記しているが、対イオンとして水素イオンを持つときは SO_3H と表記することも可能である。

m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、及び m_5 は電荷を均衡させるのに必要な数を表わし、分子内で塩を形成する場合に0

13

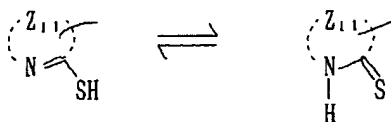
である。p₁、p₂、p₃、p₄、p₅、p₆、及びp₇はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0051】Zとして表されるハロゲン化銀への吸着基はいかなるものでも良いが、好ましくは窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、又はテルル原子のうち少なくとも1つを含む。これらは、銀配位子、カチオン性界面活性剤であっても良い。銀配位子は、硫黄酸、又はセレンやテルルの類似体、窒素酸、チオエステル、又はセレンやテルルの類似体、リン、チオアミド、セレナアミド、テルルアミド、炭素酸などからなる。酸化化合物は、好ましくは酸解離定数pKaが5以上14以下である。より好ましくは、銀配位子はハロゲン化銀への吸着を促進する。硫黄酸としては、銀イオンと銀メルカプタン、又は複塩を作る、メルカプタン、又はチオールが好ましい。安定なC-S結合を持つチオールは、スルフィドイオンプレカーサーではなく、銀への吸着基として使用される。”ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス”(The Theory of the Photographic Process) 32-34頁(1977年刊)を参照。R''-SH、R'''-SH構造を持つ置換又は無置換のアルキル及びアリールチオール、及びセレン、及びテルルの類似体が使用される。R''は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、前述のVで置換されていても良く、好ましくはハロゲン、酸素、硫黄、窒素原子を含む基で置換されていても良い。R'''は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、スルホン基で置換されている。これは、チオスルホン酸基を表す。

【0052】酸素原子、硫黄原子、テルル原子、又は窒素原子を含む複素環チオールは、より好ましい。次の一般式(XI)で表される。

【0053】

【化13】



【0054】式中、Z₁₁は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。チオール基と共役した窒素原子の存在はメルカプタン(-N=C-SH)、及びチオアミド(-NH-C=S)の間に互変異性がある。米国特許のトリアゾリウムチオレートは互変異性化できないが、活性な銀配位子である、メソイオン化合物に関係している。本発明で用いられる好ましい複素環チオール銀配位子は、メルカプトテトラゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプロベンゾチアジアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メル

14

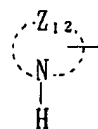
カプトピリミジン、メルカプトトリアジン、フェニルメルカプトテトラゾール、1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム 3-チオレート、及び1-メチル、4, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレートである。

【0055】脱プロトン化する窒素酸は銀イオン配位子として役立つ。多くの窒素酸は、1つ、又は2つの窒素原子、又は硫黄原子、又はセレンウム、又はテルリウム原子からなる、5又は6員の複素環である。例えば、下記一般式(XII)、(XIII)、(XIV)で表される。

一般式(XII)

【0056】

【化14】

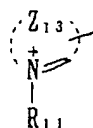


【0057】式中、Z₁₂は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。

一般式(XIII)

【0058】

【化15】

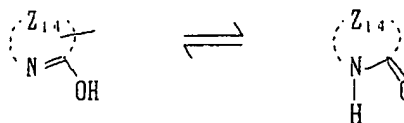


【0059】式中、Z₁₃は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。R₁₁は脂肪族、芳香族、又は複素環基である。これらは、前述のVで置換されていてもよく、好ましくはハロゲン、酸素、硫黄、窒素原子を含む基で置換されても良い。

一般式(XIV)

【0060】

【化16】

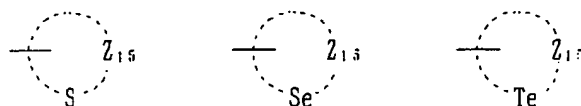
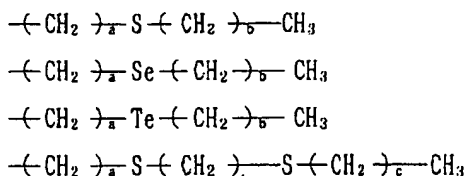


【0061】式中、Z₁₄は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。

【0062】複素環窒素酸のうち好ましいものは、アゾ

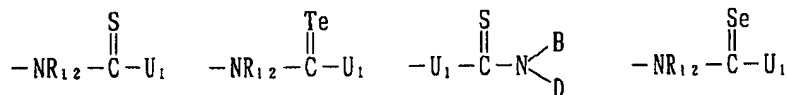
15

ール、プリン、ヒドロキシアザインデン、イミド、などであり米国特許第2,857,274号に記載されている。最も好ましいものはウラシル、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、アデニン、ロダニン、及び1,3,3a,7-テトラザインデン(例えば、5-プロモ-4-ヒドロキシー-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン)



【0065】式中、 $a=1$ から30、 $b=1$ から30、 $c=1$ から30。但し、 $a+b+c$ は30以下である。 Z_{15} 、 Z_{16} 、及び Z_{17} は5から18員環、好ましくは5から8員環を形成する。これらは、1つ以上の硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を含んで含んでいても良い。これらの中で、特に好ましいものは、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、1,10-ジチア-4,7,13,16-テトラオキサシクロオクタデカン、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 、チオモルホリンである。

【0066】ハロゲン化銀に対する活性な配位子である



【0069】 U_1 は置換又は無置換のアミノ基、置換又は無置換のヒドラジノ基、置換又は無置換のアルキルチオ基、アリールチオ基、置換又は無置換のアルコキシ基、アリーロキシ基である。置換基としては、前述のVが挙げられる。B、及びDは置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は一緒になって5、又は6員環を形成しても良い。 R_{12} は置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。置換基としては、前述のVが挙げられる。

【0070】チオアミドの銀配位子の多くは、米国特許第3,598,598号に記載されている。チオアミドとして好ましくは、N、N'-テトラアルキルチオウレア、N-ヒドロキエチルベンゾチアゾリン-2-オン、フェニルジメチルジチオカルバメート、N置換チアゾリン-2-オンである。

【0071】また、酸解離定数が5以上14以下の活性メチレンから導かれる炭素酸も好ましく用いられる。た

16

【0063】環式、及び非環式チオエステルと、これらのセレン、テルル類似体として好ましいものは、米国特許第5,246,827号に記載されている。好ましい構造は次の式によって与えられる。

【0064】

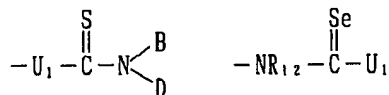
【化17】

リンは良く使われる。好ましい、リン化合物は $(\text{R}_{12})_3\text{-P}$ で表される。 R_{12} は脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、前述のVで置換されていても良く、好ましくはハロゲン、酸素、硫黄、又は窒素原子で置換されていても良い。特に好ましくは、 $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ 、及びm-スルホフェニルジメチルホスフィンである。

【0067】また、下記に示した一般式を持つ、チオアミド、チオセミカルバジド、テルロウレア、セレノウレアが好ましく用いられる。

【0068】

【化18】



例えば、プロモロニトリル、1-メチル-3-メチル-1,3,5-トリチアンプロミド、アセチレンなどである。カナダ特許第1,080,532号、米国特許第4,374,279号などで、炭素酸が銀配位子になることが記載されている。炭素酸としては、下記のものが好ましく用いられる。

【0072】

【化19】



【0073】 R_{13} は脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、前述のVで置換されていても良く、好ましくはハロゲン、酸素、硫黄、又は窒素原子で置換されていても良い。 F'' と G'' は、各々独立にCHのpKaを5から14の間にするような、 CO_2R_{13} 、 COR_{13} 、 CHO 、 CN 、 SO_2R_{13} 、 SOR_{13} 、 NO_2 などから選ばれる。

17

【0074】カチオン性界面活性剤もまた、ハロゲン化銀への吸着基として作用する。これらは、ハロゲン、酸素、硫黄、又は窒素原子で置換されていても良い炭素数4以上の炭化水素基を持ち、カチオン部としてはアンモニウム基、スルホニウム基、フォスフォニウム基などが挙げられる。このようなカチオン性界面活性剤はジャーナル・コロイド・インターフェイス・サイエンス (J. Colloid interface Sci.)、第22巻、第391頁(1966年)に記載されている。好ましいものとしては、ジメチルデシルスルホニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、N-ドデシルニコチン酸ベタイン、デカメチレンピリジニウムイオンが挙げられる。

【0075】ハロゲン化銀への吸着基として好ましい例は、アルキルメルカプタン、環式又は非環式のチオエーテル基、ベンゾチアゾール、テトラアザインデン、ベンゾトリアゾール、テトラアルキルチオウレア、メルカプト置換複素環化合物(特に、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトオキサチアゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンジチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトピリミジン、メルカプトトリアジン、フェニルメルカプトテトラゾール、1, 2, 4-トリアゾリウムチオレートなど)が挙げられる。

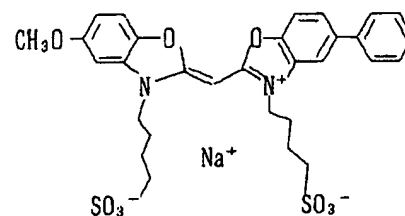
【0076】以下にZとして好ましい例を挙げるが、これに限定されるものではない。

【0077】

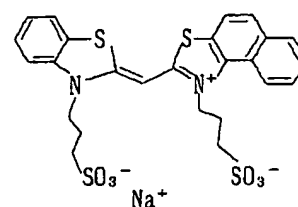
【化20】

18

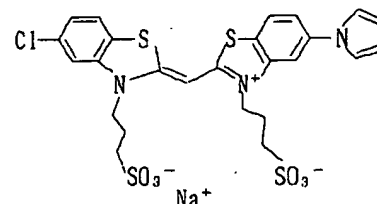
Dye-1



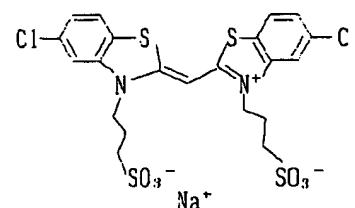
Dye-2



Dye-3



Dye-4

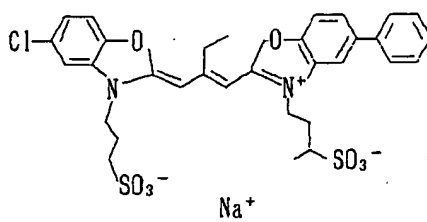


【0078】

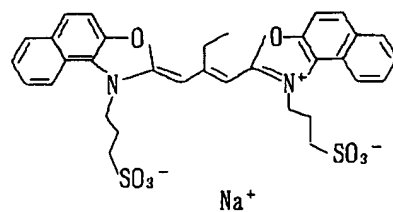
【化21】

19

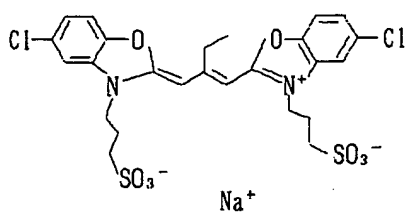
Dye-5



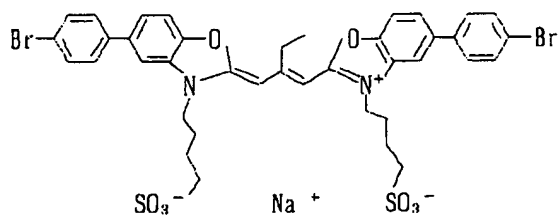
Dye-6



Dye-7

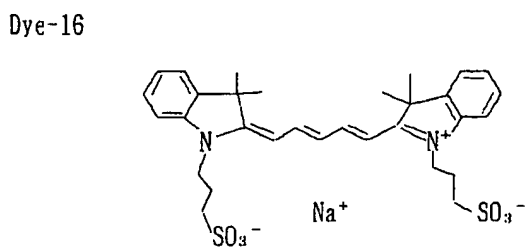
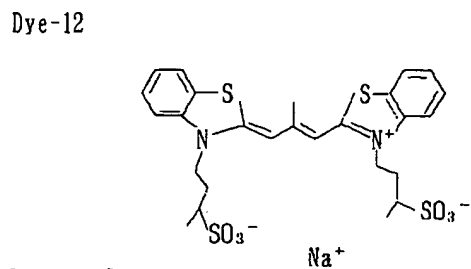
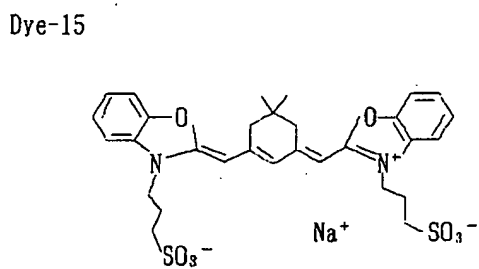
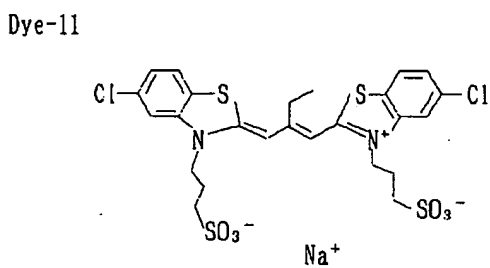
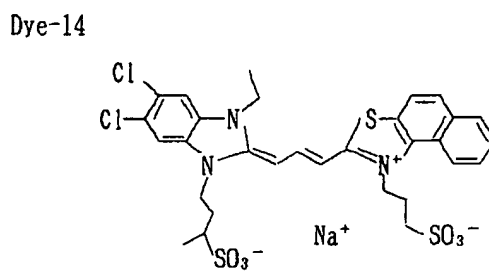
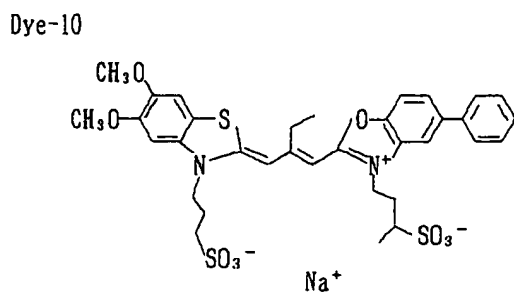
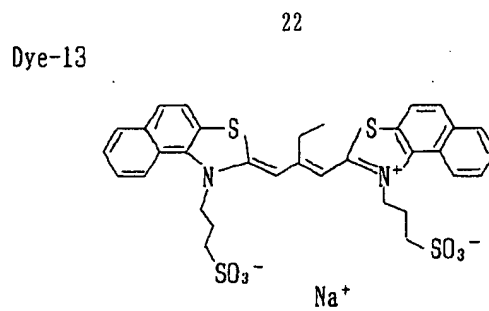
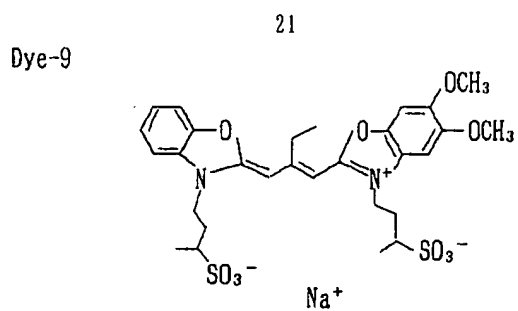


Dye-8



[0 0 7 9]

[化 2 2]



[0080]
[化23]

[0081]
[化24]

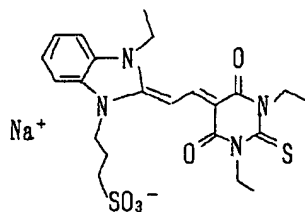
23

24

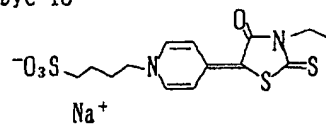
Dye-17

【 0 0 8 2 】

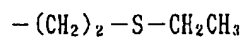
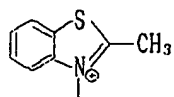
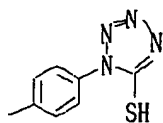
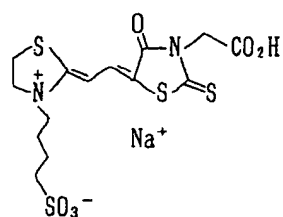
【 化 2 5 】



Dye-18



Dye-19

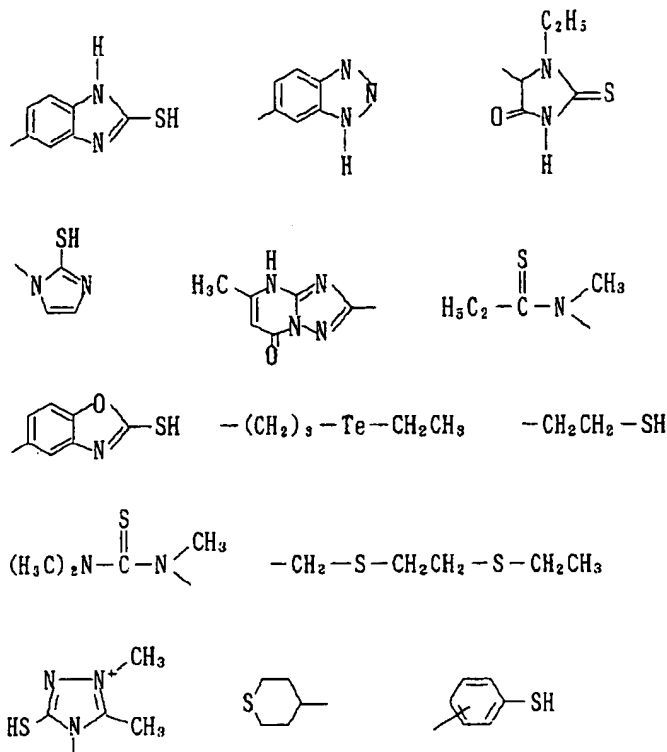


【 0 0 8 3 】

【 化 2 6 】

25

26



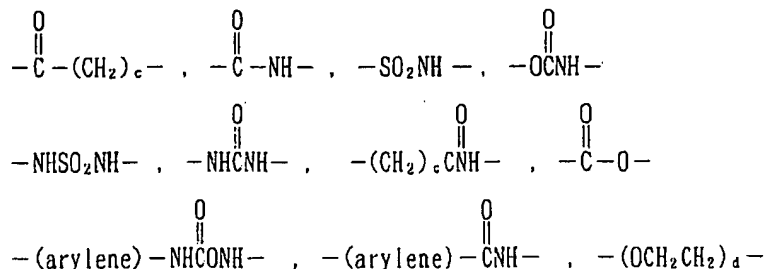
【0084】以下に、 $L-YX$ 及び $L-XY$ について詳細に説明する。 $X \cdot$ の酸化電位は好ましくは -0.7 v よりも卑である場合である。

【0085】 L は2価の連結基、又は単結合を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくは、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、アリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（例えば、エチニレン、プロベニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロオピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(Ra)-$ （ Ra は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表

す。）、複素環2価基（例えば、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基）を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上20以下の2価の連結基を表す。さらに好ましくは、炭素数1以上4以下のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）、炭素数6以上10以下のアリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、炭素数1以上4以下のアルケニレン基（例えば、エチニレン、プロベニレン）、炭素数1以上4以下のアルキニレン基（例えば、エチニレン、プロオピニレン）を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。具体的には、下記の連結基が好ましく用いられる。

【0086】

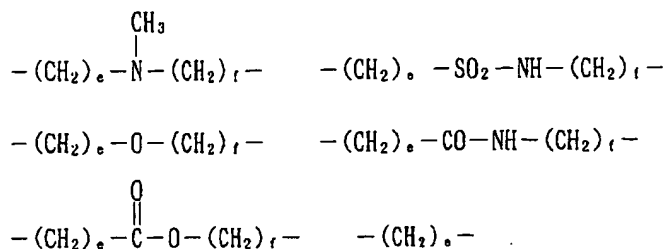
【化27】



($c=1\sim30$, $d=1\sim10$) c, d として好ましくは $3\sim10$

27

【0087】



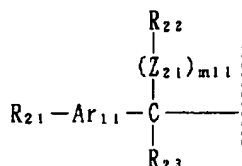
e, f=1~30, ただし、e+fは30以下

【0088】Xとして好ましくは、下記一般式 (XXI)、(XXII)、(XXIII)、及び (XXIV) で表される。

一般式 (XXI)

【0089】

【化29】

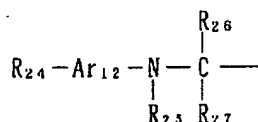


【0090】式 (XXI) 中、 m_{11} は0又は1を表す。 Z_{21} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 Ar_{11} は、アリール基、複素環基を表す。 R_{21} は、1価の置換基を表す。 R_{22} 、及び R_{23} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 R_{22} と R_{23} 、 R_{22} と Ar_{11} 、 R_{23} と Ar_{11} は共に5から8員環を形成しても良い。

一般式 (XXII)

【0091】

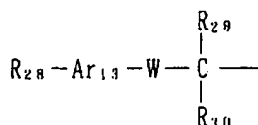
【化30】



【0092】式 (XXII) 中、 Ar_{12} は、アリール基、複素環基を表す。 R_{24} は、ハメットの σ 値が-1から+1を持つ1価の置換基を表す。 R_{25} 、 R_{26} 、及び R_{27} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 R_{25} と Ar_{12} 、 R_{26} と Ar_{12} 、 R_{25} と R_{26} 、 R_{26} と R_{27} は共に5から8員環を形成しても良い。一般式 (XXIII)

【0093】

【化31】



【0094】式 (XXIII) 中、Wは酸素原子、硫黄原子、

【化28】

28

又はセレン原子を表す。 Ar_{13} は、アリール基、複素環基を表す。 R_{28} は、アルキル基、カルボキシル基、 NR_2 、 $(\text{OR})_n$ 、又は $(\text{SR})_n$ を表す。 n は1、2、3である。 R_{29} 、及び R_{30} は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 R_{29} と Ar_{13} は共に5から8員環を形成しても良い。

一般式 (XXIV)

【0095】

20 【化32】



【0096】式 (XXIV) 中、ringは置換又は無置換の5、6、又は7員の不飽和基を表す。

【0097】一般式 (XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV) についてさらに詳細に説明する。 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} で表されるアリール基としては好ましくは、フェニル、ナフチル、フェナンスリル、アンズリル、複素環基として好ましくは、ピリジン、インドール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールなどが挙げられる。これらには、前述のVが置換していても良い。 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{29} 、 R_{30} は水素原子、アルキル基（例えば、メチル、エチル）、アリール基（例えば、フェニル）、又は複素環基（例えば、ピリジン、ベンゾチアゾール）であり、これらは前述のVで置換されていても良い。

【0098】 R_{24} は、ハメットの σ 値が-1から+1、より好ましくは-0.7から+0.7を持つ1価の置換基を表す。例えば、R、OR、SR、ハロゲン、CH₃O、C(O)R、COOR、CONR₂、SO₃R、SO₂NR₂、SO₂R、SOR、C(S)R、などが挙げられる。（ここでのRは脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す） R_{28} は、アルキル基、カルボキシル基、 NR_2 、 $(\text{OR})_n$ 、又は $(\text{SR})_n$ を表す。 n は1、2、3である。これらは、さらに前述のVで置換されていても良い。 R_{21} として好ましくは、前述のVが挙げられる。式 (XXIV) 中、ringは置換又は無置換の5、6、又は7員の不飽和基を表すが、好ましくは複素環基である。前述のVの複素環基として挙げたものなどが好ましい。以下に、Xとして好ましい例を示すが、これに限定

29

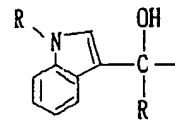
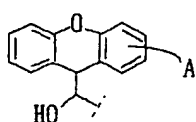
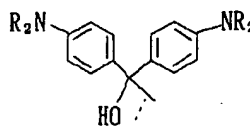
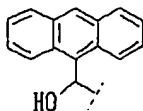
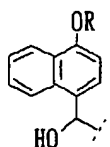
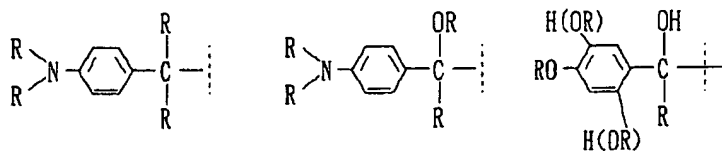
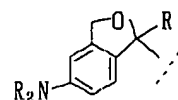
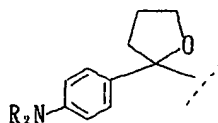
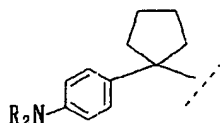
30

されるものではない。点線の部分は、脱離基Yが置換する部分である。連結基Lはその他の場所ならば、いずれの位置に置換しても良い。

【0099】

【化33】

一般式(XXI)で表わされる化合物

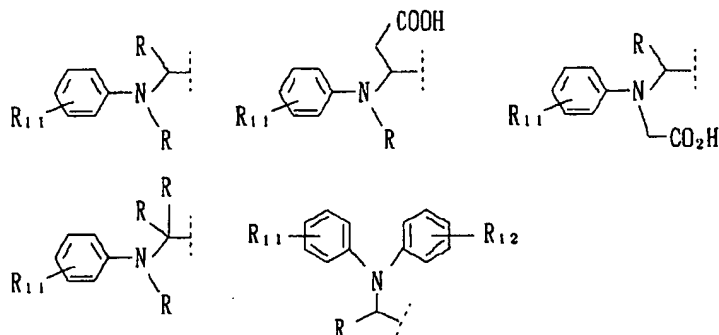
A = -OR、又はNR₂

R = 置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基

【0100】

【化34】

一般式(XXII)で表わされる化合物



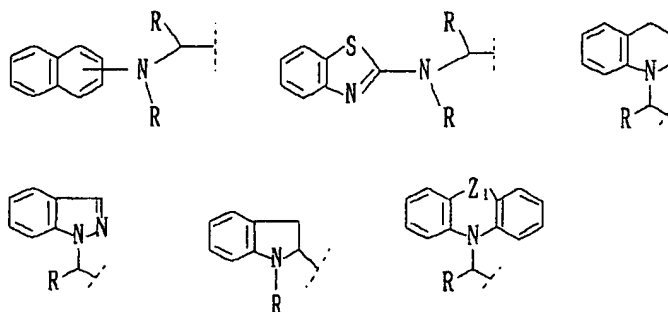
Rは(化31)のRと同義、R₁₁、R₁₂はVと同義であり好ましくはアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロゲン、カルバモイル、カルボキシ、アミド、ホルミル、スルホニル、スルホアミド、ニトリル基である。

【0101】

31

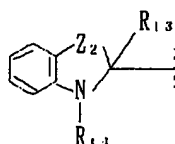
【化35】

32



【0102】

$Z_1 = \text{単結合、S、O、Se、NR、CR}_2、\text{CR}=\text{CR}、\text{or CH}_2\text{CH}_2$
【化36】

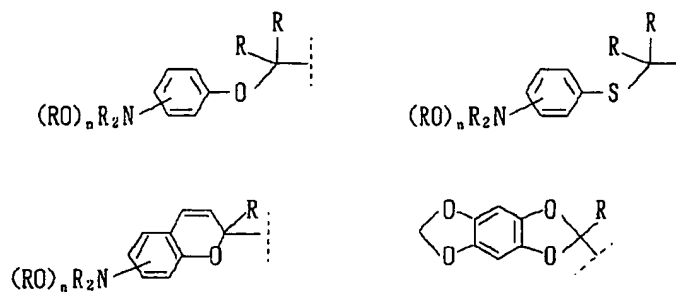


$Z_2 = \text{S、O、Se、NR、CR}_2、\text{CR}=\text{CR}、R_{13} = \text{アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、} R_{14} = \text{H、置換又は無置換のアルキル、アリール基。}$

【0103】

【化37】

一般式(XXIII) で表わされる化合物

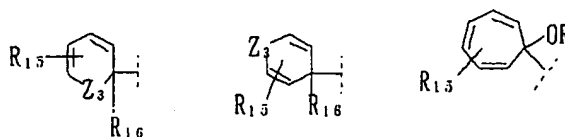


$n = 1 - 3、R \text{ は (化31) の } R \text{ と同義}$

【0104】

【化38】

一般式(XXIV) で表わされる化合物



$Z_3 = \text{O、S、Se、NR}$

$R_{15} = \text{R、OR、NR}_2$

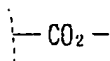
$R_{16} = \text{アルキル、置換アルキル } R \text{ は (化31) と同義}$

【0105】 Yとして好ましくは一般式(XXXI)、(XXII)、(XXXIII) で表される。なお、点線はXとの結合 50 一般式(XXXI)

33

【0106】

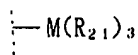
【化39】



【0107】一般式 (XXXII)

【0108】

【化40】

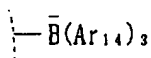


【0109】式 (XXXII) 中、MはSi、Sn、またはGeを表す。R₂₁はアルキル基を表す。

一般式 (XXXIII)

【0110】

【化41】



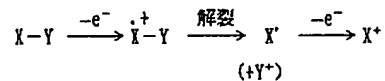
34

【0111】式 (XXXIII) 中、Ar₁₄はアリール基を表す。MはSi、Sn、またはGeを表す。R₂₁はアルキル基を表す。

【0112】本発明の一般式 (I) 又は (II) で表される化合物は、下記に示したような機構で2電子を発生することができ、高感度化に寄与する。

【0113】

【化42】

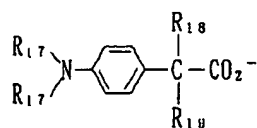


【0114】次に一般式 (I) 及び (II) の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0115】

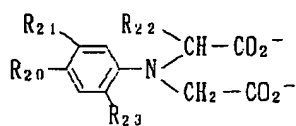
【化43】

35



36

Cpd. No.	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉
1	CH ₃	H	H
2	C ₂ H ₅	OH	H
3	CH ₃	OH	H
4	C ₂ H ₅	OH	CH ₃
5	CH ₃	OH	CH ₃
6	C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃
7	CH ₃	OCH ₃	CH ₃
8	C ₂ H ₅	OCH ₃	H

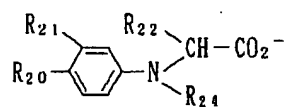


Cpd. No.	R ₂₀	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
9	OCH ₂ CO ₂ ⁻	H	H	H
10	OCH ₃	H	H	H
11	CH ₃	H	H	H
12	Cl	H	H	H
13	H	H	H	H
14	H	H	CH ₃	H
15	OCH ₃	H	CH ₃	H
16	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
17	CHO	H	CH ₃	H
18	SO ₃ ⁻	H	CH ₃	H
19	SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	H	CH ₃	H
20	CH ₃	H	CH ₃	H
21	OCH ₃	OCH ₃	H	H
22	H	H	H	OCH ₂ CO ₂ ⁻

【0116】

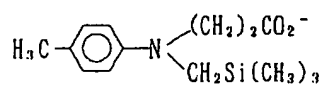
【化44】

37

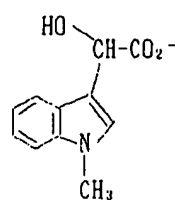


38

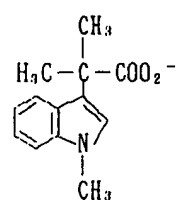
Cpd. No.	R ₂₀	R ₂₂	R ₂₄	R ₂₁
23	OCH ₃	CH ₃	H	H
24	H	CH ₃	H	H
25	CO ₂ ⁻	CH ₃	H	H
26	Cl	CH ₃	H	H
27	CONH ₂	CH ₃	H	H
28	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
29	CH ₃	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
30	H	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
31	CO ₂ ⁻	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
32	H	CH ₃	H	CONH ₂
33	CO ₂ ⁻	CH ₃	CH ₃	H
34	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CONH ₂
35	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
36	OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
37	H	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
38	CO ₂ ⁻	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
39	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
40	CH ₃	CH ₂ CO ₂ ⁻	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
41	H	CH ₂ CO ₂ ⁻	(CH ₂) ₃ CH ₃	H



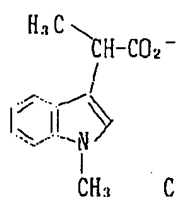
Cpd. 42



Cpd. 43



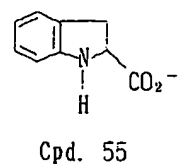
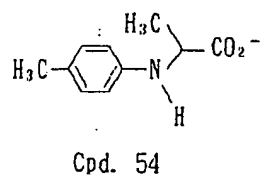
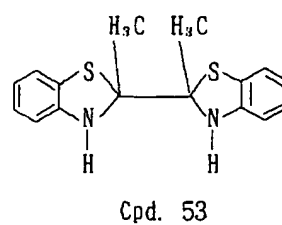
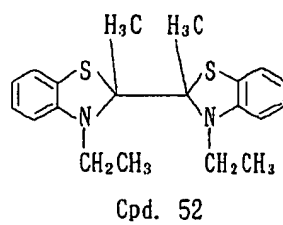
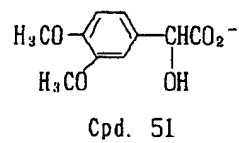
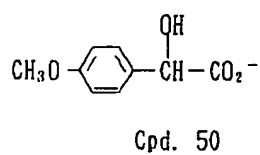
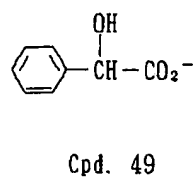
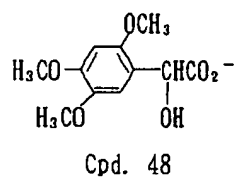
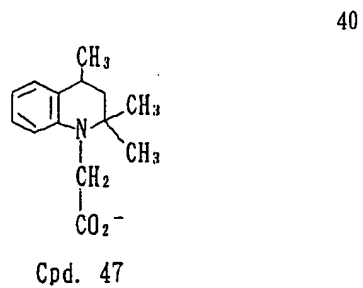
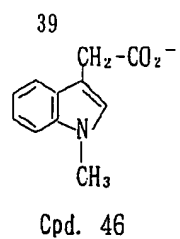
Cpd. 44



Cpd. 45

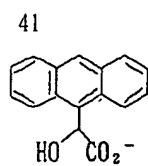
[0 1 1 7]

[化 4 5]

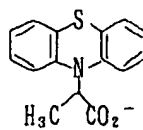


【 0 1 1 8 】

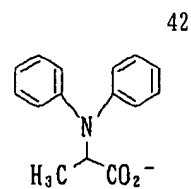
【 化 4 6 】



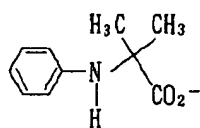
Cpd. 56



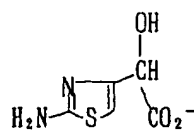
Cpd. 57



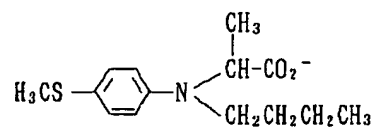
Cpd. 58



Cpd. 59



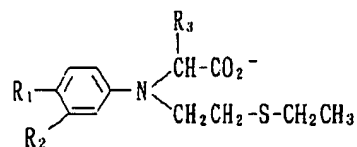
Cpd. 60



Cpd. 61

【0119】

【化47】



Compound	R ₁	R ₂	R ₃
S-1	OCH ₃	H	CH ₃
S-3	CH ₃	H	CH ₃
S-5	OCH ₃	H	H
S-6	CH ₃	H	H
S-8	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ ⁻
S-9	H	H	CH ₃
S-11	CO ₂ ⁻	H	CH ₃
S-12	Cl	H	CH ₃
S-13	H	CONH ₂	CH ₃
S-14	H	H	CH ₂ CO ₂ ⁻
S-15	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃

【0120】

【化48】

Compound	Structure
PMT-1	
PMT-2	
PMT-3	
PMT-4	
TU-2	

【0121】

【化49】

46

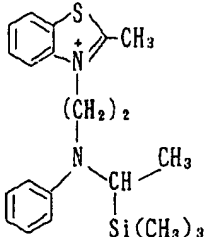
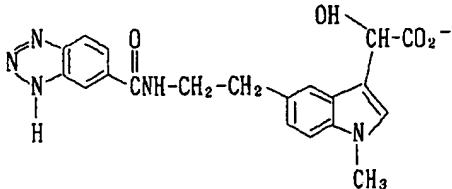
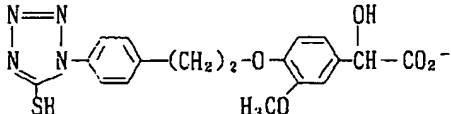
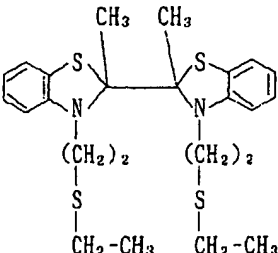
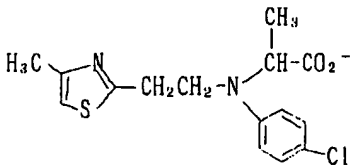
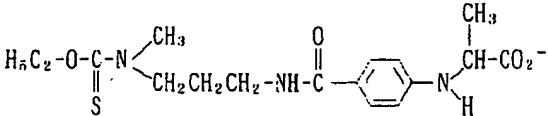
TU-3	
TU-4	
S-16	
S-19	

【化 5 0】

47	48
S-17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \end{array} \text{Na}^+$
S-18	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \end{array} \text{Na}^+$
S-20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH} \\ \mid \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S}(=\text{O})_2\text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{S}(=\text{O})_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \mid \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-21	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \mid \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2^- \end{array}$
S-22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH} \\ \mid \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S}(=\text{O})_2\text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{S}(=\text{O})_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \mid \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-23	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \mid \\ \text{HS} \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-24	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \mid \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \mid \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \mid \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$

49

50

S-25	
S-26	
S-27	
S-28	
S-29	
S-30	

【 0 1 2 4 】

【 化 5 2 】

51

52

S-31	
S-32	
S-33	
S-34	
S-35	
S-36	

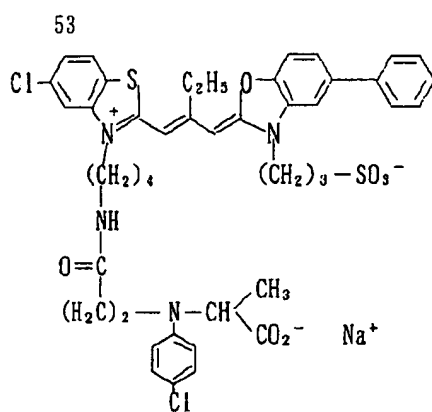
【0125】

40 【化53】

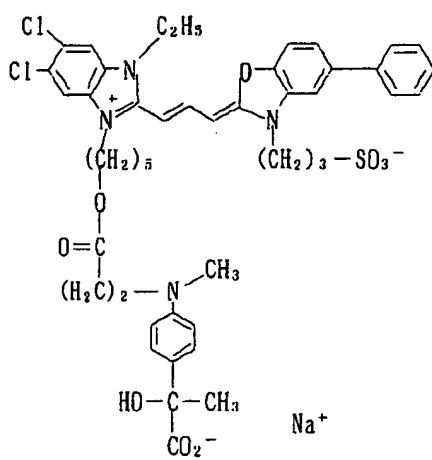
S-37	
------	--

【0126】

【化54】



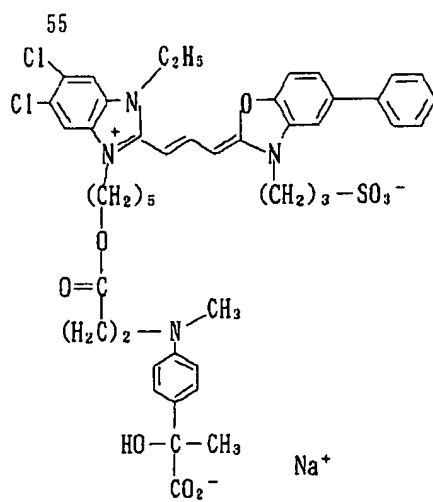
54
Inv 1



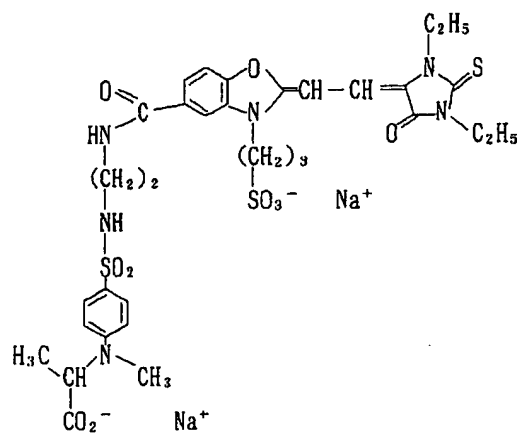
Inv 2

[0 1 2 7]

[化 5 5]



56
Inv 3

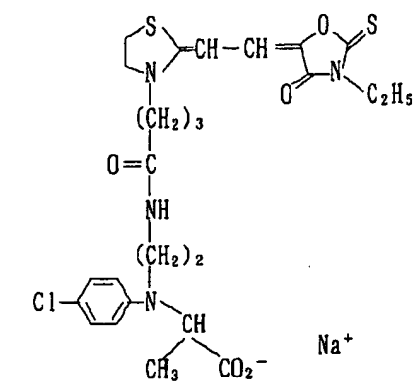


Inv 4

[0 1 2 8]

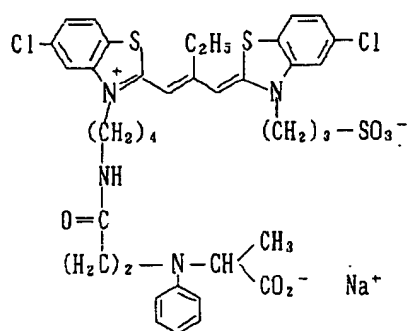
[化 5 6]

57



58

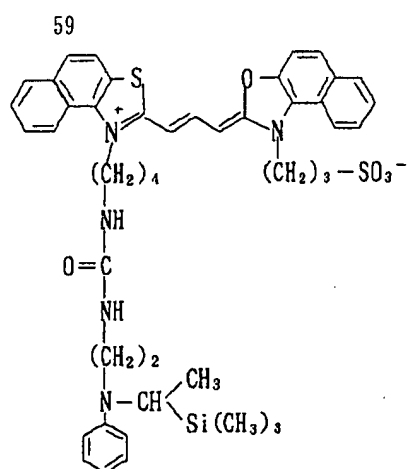
Inv 5



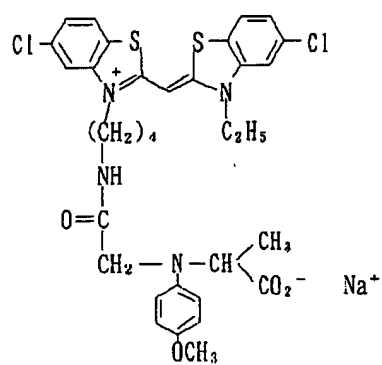
Inv 6

【0129】

【化57】



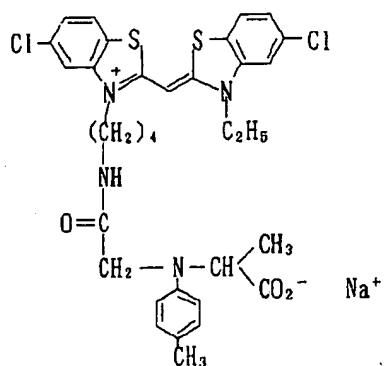
60
Inv 7



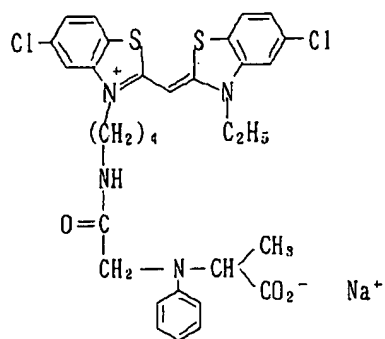
Inv 8

[0130]

[化58]



Inv 9



Inv 10

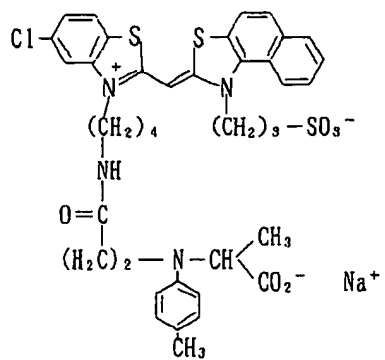
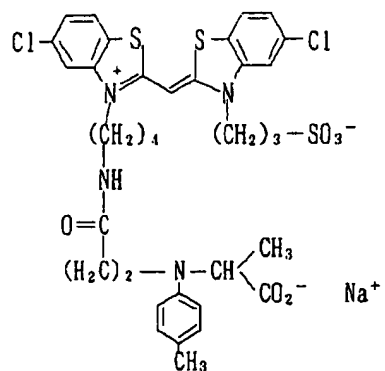
【0131】

61

【化59】

62

Inv 11

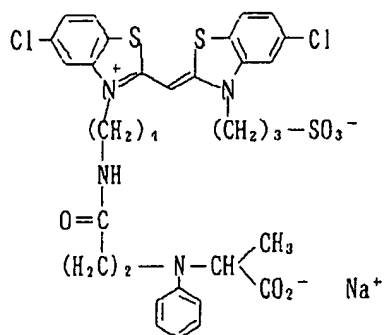
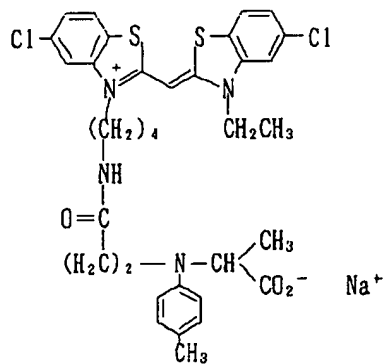


Inv 12

【0132】

【化60】

Inv 13



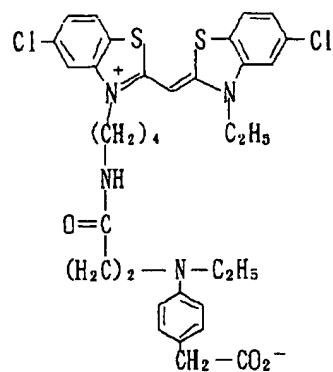
Inv 14

【0133】

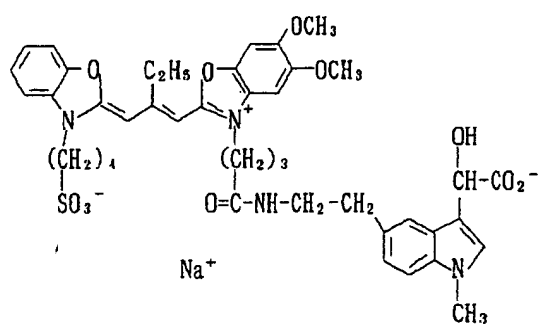
【化61】

63

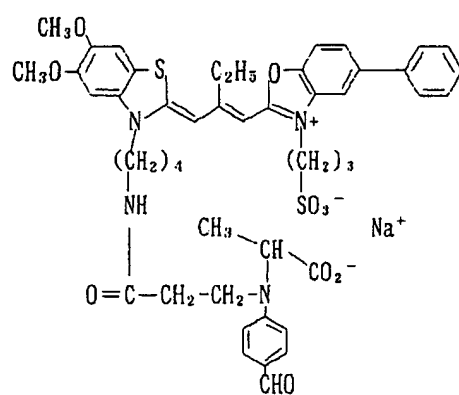
64



Inv 15



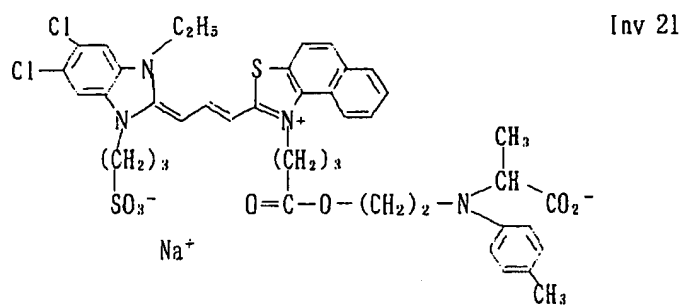
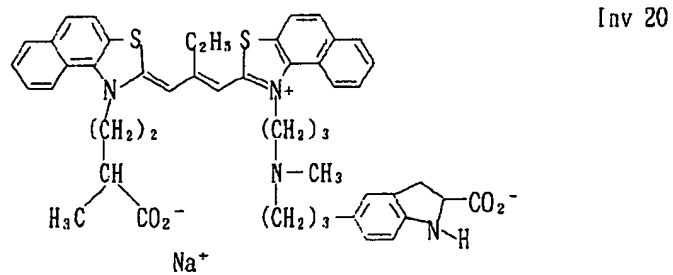
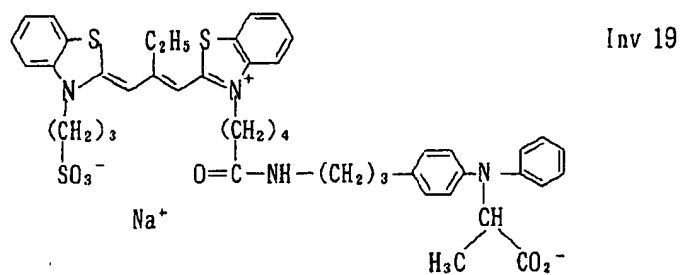
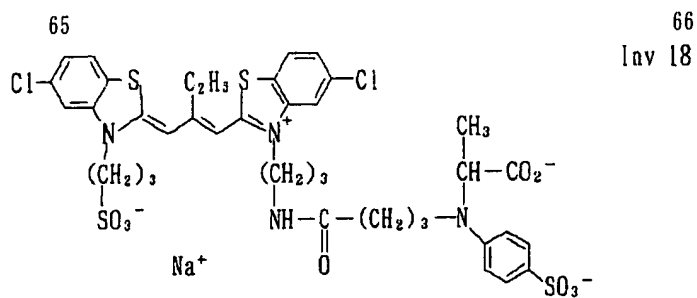
Inv 16



Inv 17

【 0 1 3 4 】

【 化 6 2 】



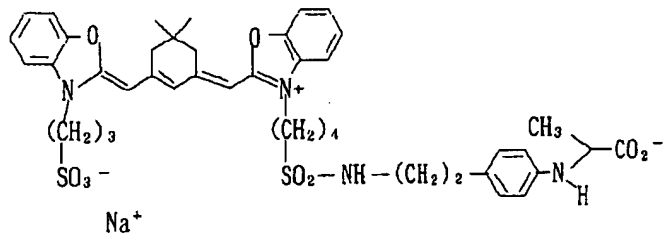
[0 1 3 5]

[化 6 3]

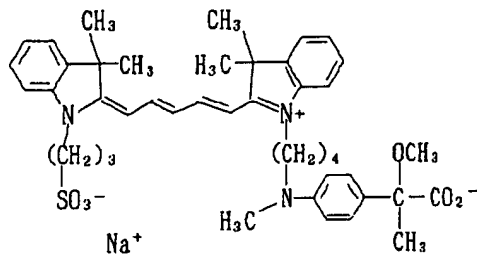
67

68

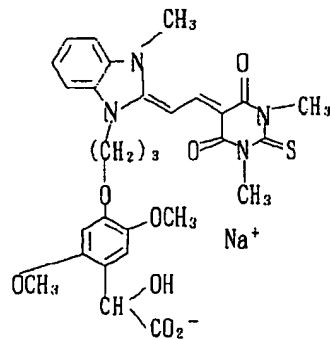
Inv 22



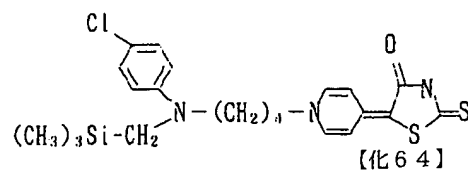
Inv 23



Inv 24



Inv 25

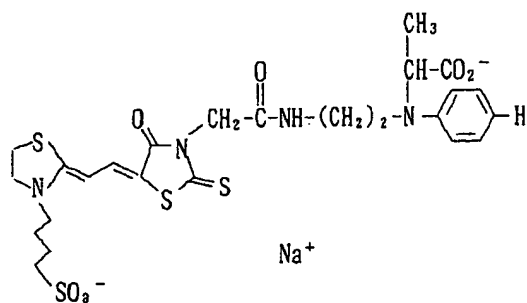


【 0 1 3 6 】

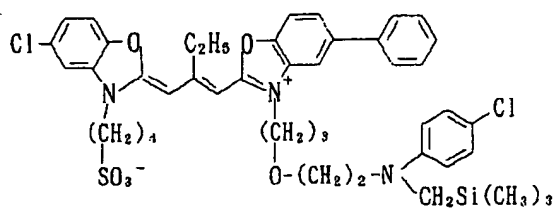
【 化 6 4 】

69

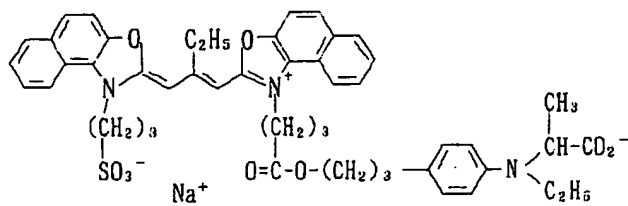
70



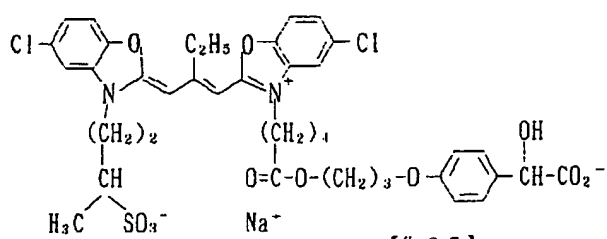
Inv 26



Inv 27



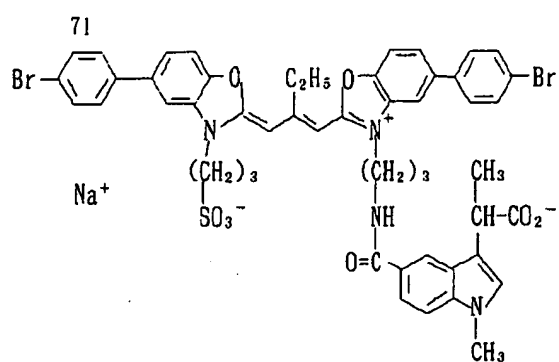
Inv 28



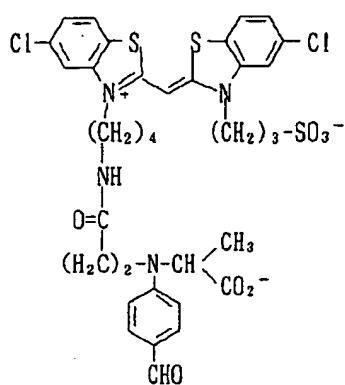
Inv 29

【0137】

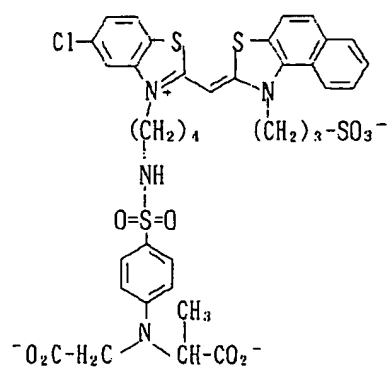
【化65】



Inv 30



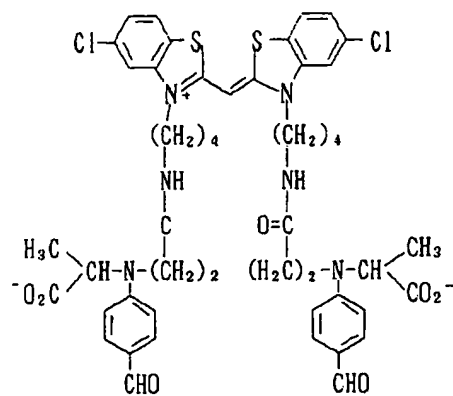
Inv 31



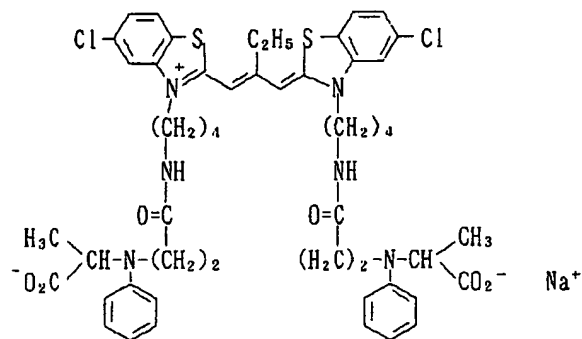
Inv 32

73

74



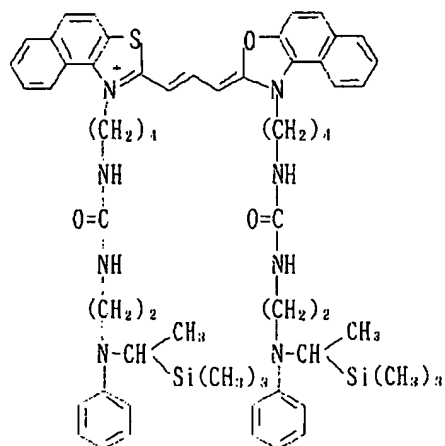
Inv 33



Inv 34

【0139】

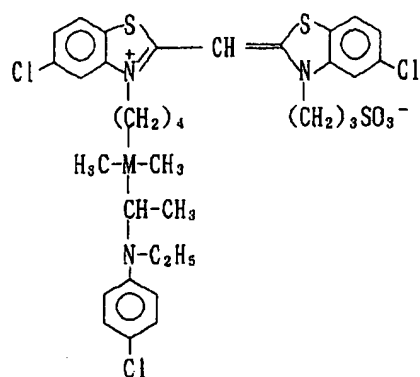
【化67】



Inv 35

【0140】
【化68】

75

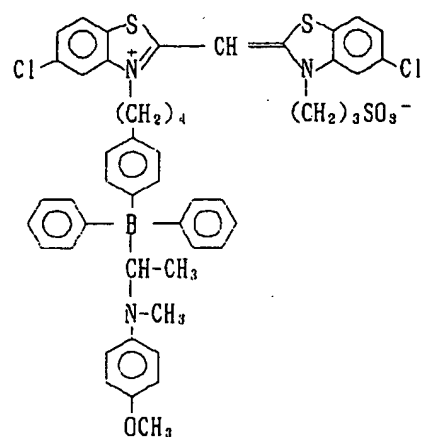


Inv 36 M=Si

Inv 37 M=Sn

Inv 38 M=Ge

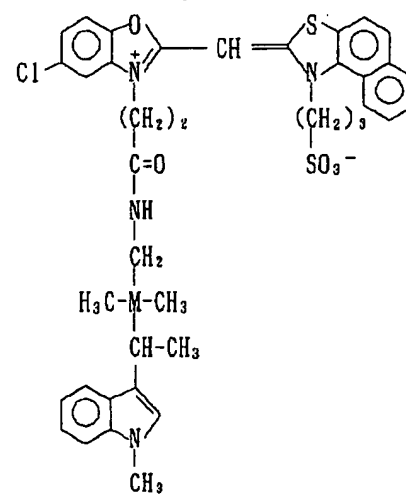
Inv 39



【0141】

【化69】

76

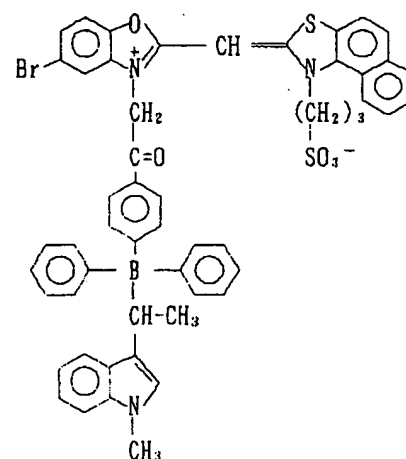


Inv 40 M=Si

Inv 41 M=Sn

Inv 42 M=Ge

Inv 43

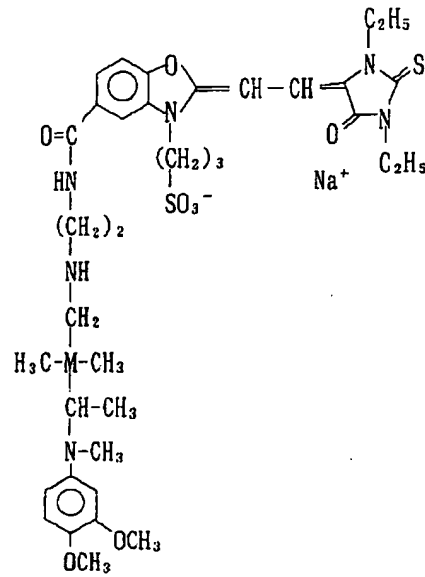


【0142】

【化70】

77

78

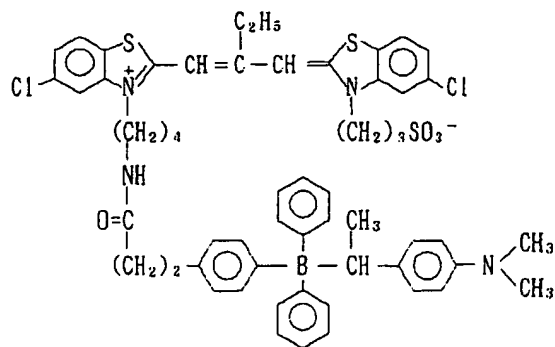


Inv 44 M=Si

Inv 45 M=Sn

Inv 46 M=Ge

Inv 47

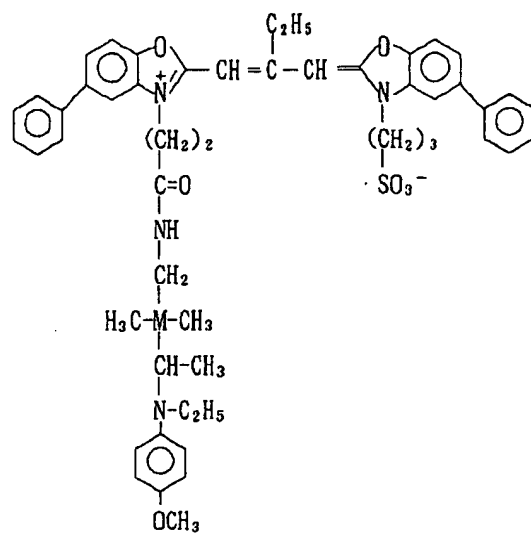


【 0 1 4 3 】

【 化 7 1 】

79

80

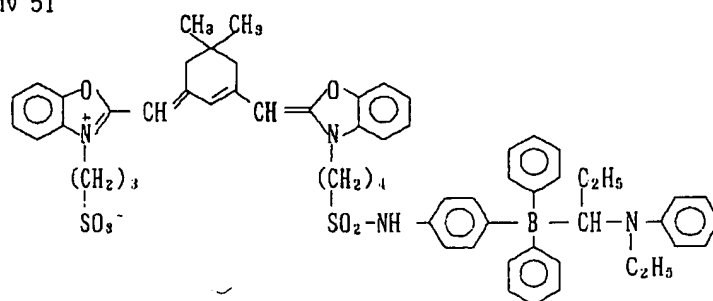


Inv 48 M=Si

Inv 49 M=Sn

Inv 50 M=Ge

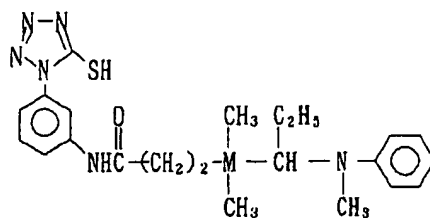
Inv 51



【 0 1 4 4 】

【 化 7 2 】

81

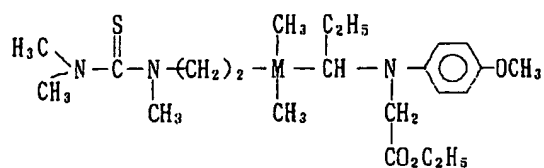


82

Ins 1 M=Si

Ins 2 M=Sn

Ins 3 M=Ge



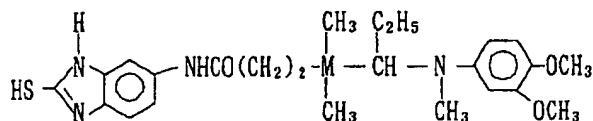
Ins 4 M=Si

Ins 5 M=Sn

Ins 6 M=Ge

【0145】

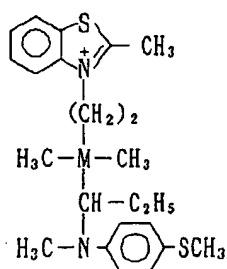
【化73】



Ins 7 M=Si

Ins 8 M=Sn

Ins 9 M=Ge



Ins 10 M=Si

Ins 11 M=Sn

Ins 12 M=Ge

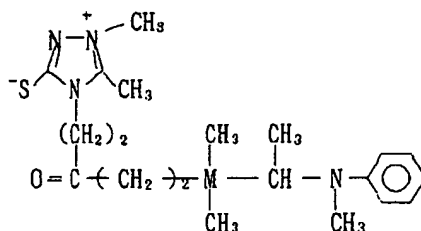
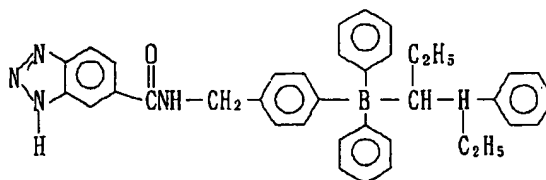
【0146】

【化74】

83

84

Ins 13



Ins 14 M=Si

Ins 15 M=Sn

Ins 16 M=Ge

【0147】本発明の一般式(I)で表されるZのうち光吸収基は、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができ、またハロゲン化銀への吸着基については米国特許第5, 538, 843号第16頁37行から第17頁29行までに記載の特許などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0148】また、Z-L-YXの連結基Lの連結反応

は、アミド結合生成反応、及びエステル結合生成反応をはじめとする結合生成反応は、有機化学において知られている方法を利用することができる。これらの合成反応については、例えば日本化学会編、新実験化学講座14、有機化合物の合成と反応、I-V巻、丸善、東京(1977年)、小方芳郎、有機反応編、丸善、東京(1962年)、L. F. Fieser, M. Fieser, Advanced Organic Chemistry、丸善、東京(1962年)など、多くの有機化学の成書を参考にすることができる。

【0149】本発明で表される一般式(I)、(II)で表される化合物には、欧州特許第786, 690A1号、第786, 691A1号、第786, 692A1号に記載の方法に基づいて合成することができる。

【0150】本発明の一般式(I)、(II)で表される化合物は、単独で用いても良いが、他の分光増感色素と併用した場合がより好ましい。

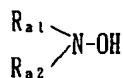
【0151】次に本発明の一般式(L)で表わされる化合物について詳細に説明する。A₁、およびA₂は水素原子、又は1価の置換基を表す。また、互いに結合して環を形成しても良い。1価の置換基としてはいずれでも良いが、好ましくは前述のVが挙げられる。好ましくは下記一般式(A-I)、(A-II)、(A-III)、(A-IV)、及び(A-V)から選ばれた化合物である。

【0152】

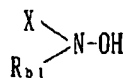
【化75】

85

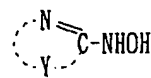
一般式 (A-I)



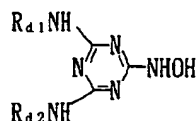
一般式 (A-II)



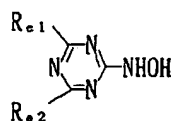
一般式 (A-III)



一般式 (A-IV)



一般式 (A-V)



【0153】一般式 (A-I) において、 R_{a1} はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 R_{a2} は水素原子または R_{a1} で示した基を表わす。ただし、 R_{a1} がアルキル基、アルケニル基またはアリール基の時、 R_{a2} はアシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基である。 R_{a1} と R_{a2} が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い。一般式 (A-II) において、 X はヘテロ環基を表わし、 R_{b1} はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。 X と R_{b1} が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い。一般式 (A-III) において、 Y は $-N=C-$ とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 Y はさらに $-N=C-$ 基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、かつ $-N=C-$ 基の炭素原子と結合する Y の末端が $-N(R_{c1})-$ 、 $-C(R_{c2})(R_{c3})-$ 、 $-C(R_{c4})=$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ の中から選択された基 (各基の左側で $-N=C-$ の炭素原子と結合する) を表わす。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は水素原子または置換基を表わす。一般式 (A-IV) において、 R_{d1} および R_{d2} は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基またはアリール基を表わす。ただし、 R_{d1} と R_{d2} が同時に無置換アルキル基であって、かつ R_{d1} と R_{d2} が同一の基である時、 R_{d1} と R_{d2} は炭素数8以上のアルキル基である。一般式 (A-V) において、 R_{e1} および R_{e2} は同一でも異なってもよく、それぞれ、ヒドロキシルアミノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基またはアリール基を表わす。ただし、 R_{e1} と R_{e2} は同時に $-NHR_{e3}$ (R_{e3} はアルキル基またはアリール基) であることはない。 R_{a1} と R_{a2} 、 X と R_{b1} が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い。本発明者らは、感材の保存による写真性の変動や撮影後、現像処理までの写真性の変動の原因の1つに酸素が関係していることを見出した。感材中の何ら

86

かの化合物が酸素と反応し、これが写真性に影響を与えるが、上記一般式 (A-I) ～ (A-V) で表される化合物が、これを捕捉しているのではないかと推定している。ゼラチン塗布量を増やすことによって写真性の変動が大きくなることもある。これは、ゼラチン中の微量な不純物などが酸素と反応し、これが写真性に影響を与えると推定している。また、一般式 (A-I) ～ (A-V) で表される化合物によって、圧力耐性を向上させることができることがわかった。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0154】一般式 (A-I) ～ (A-V) で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。本発明にいうアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式 (A-I) において、 R_{a1} はアルキル基 (好ましくは炭素数1～36のアルキル基で例えばメチル、エチル、*i*-プロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)、アルケニル基 (好ましくは炭素数2～36のアルケニル基で例えば、アリル、2-ブテニル、イソプロベニル、オレイル、ビニル)、アリール基 (好ましくは炭素数6～40のアリール基で例えばフェニル、ナフチル)、アシル基 (好ましくは炭素数2～36のアシル基で例えばアセチル、ベンゾイル、ピパロイル、 α -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ) ブチリル、ミリストイル、ステアロイル、ナフトイル、*m*-ペンタデシルベンゾイル、イソニコチノイル)、アルキル又はアリールスルホニル基 (好ましくは炭素数1～36のアルキル又はアリールスルホニル基で例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキル又はアリールスルフィニル基 (この好ましくは炭素数1～40のアルキル又はアリールスルフィニル基で例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、カルバモイル基 (N-置換カルバモイル基を含み、好ましくは炭素数0～40のカルバモイル基で例えばN-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-ブチル-N-フェニルカルバモイル)、スルファモイル基 (N-置換スルファモイル基を含み、好ましくは炭素数1～40

87

のスルファモイル基で例えばN-メチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-シクロヘキシル-N-フェニルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~36のアルコキシカルボニル基で例えばメトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、イソアミルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル)またはアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えばフェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル)を表わす。R_{a2}は水素原子またはR_{a1}で示した基を表わす。

【0155】一般式(A-II)において、ヘテロ環基(環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子またはリン原子の少なくとも一つ有する5~7員環状のヘテロ環を形成する基であり、ヘテロ環の結合位置(1価基の位置)は好ましくは炭素原子であり、例えば1, 3, 5-トリアジン-2-イル、1, 2, 4-トリアジン-3-イル、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、モルホリニル、フォスフィノリン-2-イル)を表わす。R_{b1}は一般式(A-I)のR_{a1}と同じ意味でのアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。

【0156】一般式(A-III)において、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群(例えば形成される環基がイミダゾリル、ベンズイミダゾリル、1, 3-チアゾール-2-イル、2-イミダゾリン-2-イル、プリニル、3H-インドール-2-イル)を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群であって、かつ-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が-N(R_{c1})-、-C(R_{c2})(R_{c3})-、-C(R_{c4})=、-O-、-S-の中から選択された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合する)を表わす。R_{c1}~R_{c4}は同一でも異なっても良く、水素原子または置換基(例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子)を表わす。Yによって形成される6員環基としては例えばキノリル、イソキノリル、フタラジニル、キノキサリニル、1, 3, 5-トリアジン-5-イル、6H-1, 2, 5-チアジジン-6-イルが挙げられる。

【0157】一般式(A-IV)において、R_{d1}およびR_{d2}はアルキル基(好ましくは炭素数1~36のアルキル基で、例えばメチル、エチル、i-プロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘ

88

キシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)またはアリール基(好ましくは炭素数6~40のアリール基で、例えばフェニル、ナフチル)を表わす。ただし、R_{d1}とR_{d2}が同時に無置換のアルキル基であり、かつR_{d1}とR_{d2}が同一の基である時、R_{d1}とR_{d2}は炭素数8以上のアルキル基である。

【0158】一般式(A-V)において、R_{e1}およびR_{e2}は、ヒドロキシルアミノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~50のアルキルアミノ基で、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、プロピルアミノ、ジブチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、t-オクチルアミノ、ドデシルアミノ、ヘキサデシルアミノ、ベンジルアミノ、ベンジルブチルアミノ)、アリールアミノ基(好ましくは炭素数6~50のアリールアミノ基で、例えばフェニルアミノ、フェニルメチルアミノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~36のアルコキシ基で、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、t-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、オクチルオキシ、トリデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~40のアリールオキシ基で、例えばフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~36のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、i-プロピルチオ、ブチルチオ、シクロヘキシルチオ、ベンジルチオ、t-オクチルチオ、ドデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~40のアリールチオ基で、例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、アルキル基(好ましくは炭素数1~36のアルキル基で、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロヘキシル、i-アミル、sec-ヘキシル、t-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル)、アリール基(好ましくは炭素数6~40のアリール基で、例えばフェニル、ナフチル)を表わす。ただし、R_{e1}とR_{e2}は同時に-NHR(Rはアルキル基またはアリール基)であることはない。

【0159】R_{a1}とR_{a2}、XとR_{b1}が互いに結合して5~7員環を形成しても良く、例えばスクシニミド環、フタリイミド環、トリアゾール環、ウラゾール環、ヒダントイン環、2-オキソ-4-オキサゾリジノン環が挙げられる。一般式(A-I)~(A-V)で表わされる化合物の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ

89

ニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基などが挙げられる。

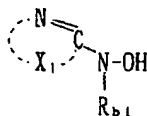
【0160】一般式(A-I)において、 R_{a2} が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基があり、かつ R_{a1} がアシル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であるものが好ましく、さらに好ましくは、 R_{a2} がアルキル基、アルケニル基であり、かつ R_{a1} がアシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基である化合物である。 R_{a2} がアルキル基で、かつ R_{a1} がアシル基であるものが最も好ましい。

【0161】一般式(A-II)において、 R_{b1} はアルキル基、アルケニル基ものが好ましく、アルキル基のものはさらに好ましい。一方、一般式(A-II)は下記一般式(A-II-1)で表わされるものが好ましく、さらに好ましくはXは1, 3, 5-トリアジン-2-イルであり、下記一般式(A-II-2)で表わされる化合物である場合が最も好ましい。

【0162】

【化76】

一般式(A-II-1)

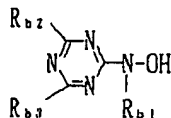


【0163】一般式(A-II-1)において、 R_{b1} は一般式(A-II)の R_{b1} を表わし、 X_1 は5~6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。一般式(A-II-1)で表わされる化合物のうち、 X_1 が5~6員ヘテロ芳香環を形成する場合がより好ましい。

【0164】

【化77】

一般式(A-II-2)



90

【0165】一般式(A-II-2)において、 R_{b1} は一般式(A-II)の R_{b1} を表わす。 R_{b2} および R_{b3} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または置換基を表わす。一般式(A-II-2)で表わされる化合物のうち、 R_{b2} および R_{b3} がヒドロキシアミノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基またはアリール基である場合が特に好ましい。

10 【0166】一般式(A-III)で表わされる化合物のうち、Yが5員環を形成するのに必要な非金属原子群である場合が好ましく、 $-N=C-$ 基の炭素原子と結合するYの末端原子が窒素原子である場合さらに好ましい。Yがイミダゾリン環を形成する場合が最も好ましい。このイミダゾリン環はベンゼン環で縮環されていてもよい。

【0167】一般式(A-IV)で表わされる化合物のうち、 R_{d1} および R_{d2} がアルキル基のものが好ましい。一方、一般式(A-V)においては R_{e1} および R_{e2} がヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基から選ばれた基が好ましい。特に好ましくは R_{e1} がヒドロキシルアミノ基であり、かつ R_{e2} がアルキルアミノ基の場合である。

【0168】一般式(A-I)~(A-V)で表わされる化合物のうち、化合物の炭素数の総和が15以下のものは添加層以外の層にも作用させる点で好ましく、逆に化合物の炭素数の総和が16以上のものは添加層にのみ作用させる目的で好ましい。一般式(A-I)~(A-V)で表わされる化合物のうち、一般式(A-I)、(A-II)、(A-IV)、(A-V)で表わされるものが好ましく、より好ましくは一般式(A-I)、(A-IV)、(A-V)で表わされるものであり、さらに好ましくは一般式(A-I)、(A-V)で表わされるものである。以下に本発明の一般式(A-I)~(A-V)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、これによって本発明が制限されることはない。

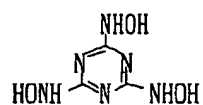
【0169】

【化78】

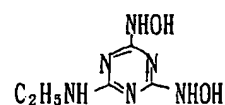
91

92

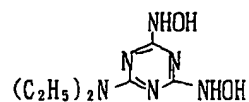
A-1



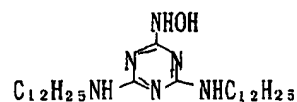
A-2



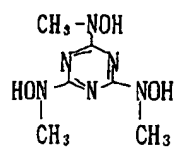
A-3



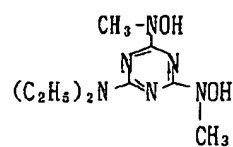
A-4



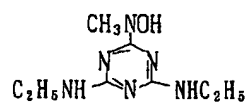
A-5



A-6



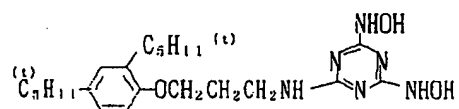
A-7



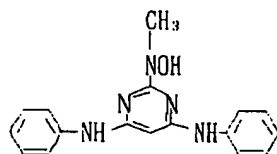
A-8



A-9



A-10



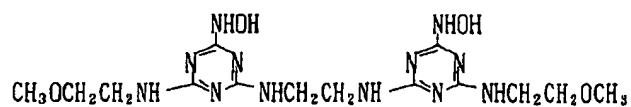
【0170】

40 【化79】

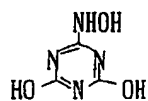
93

94

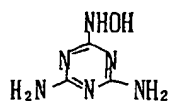
A-11



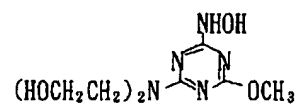
A-12



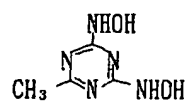
A-13



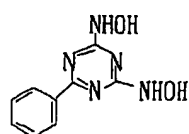
A-14



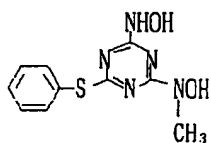
A-15



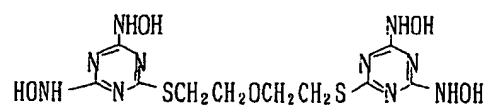
A-16



A-17



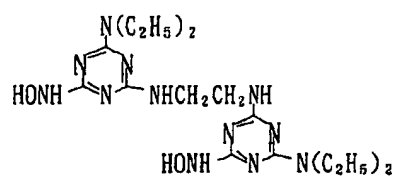
A-18



【0171】

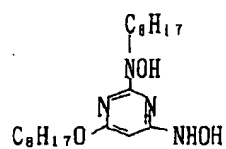
【180】

95
A-19



96

A-20



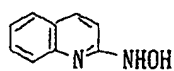
A-21



A-22



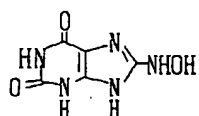
A-23



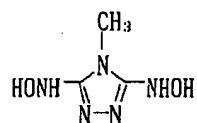
A-24



A-25



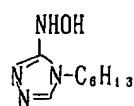
A-26



A-27



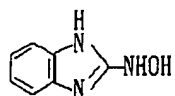
A-28



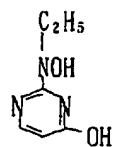
[0 1 7 2]

[化 8 1]

97
A-29

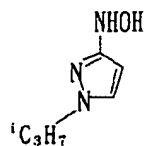


A-30

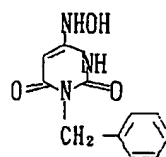


98

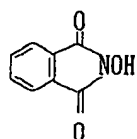
A-31



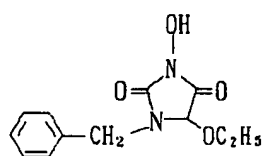
A-32



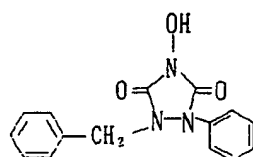
A-33



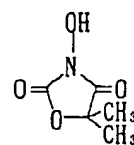
A-34



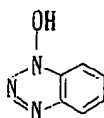
A-35



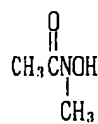
A-36



A-37

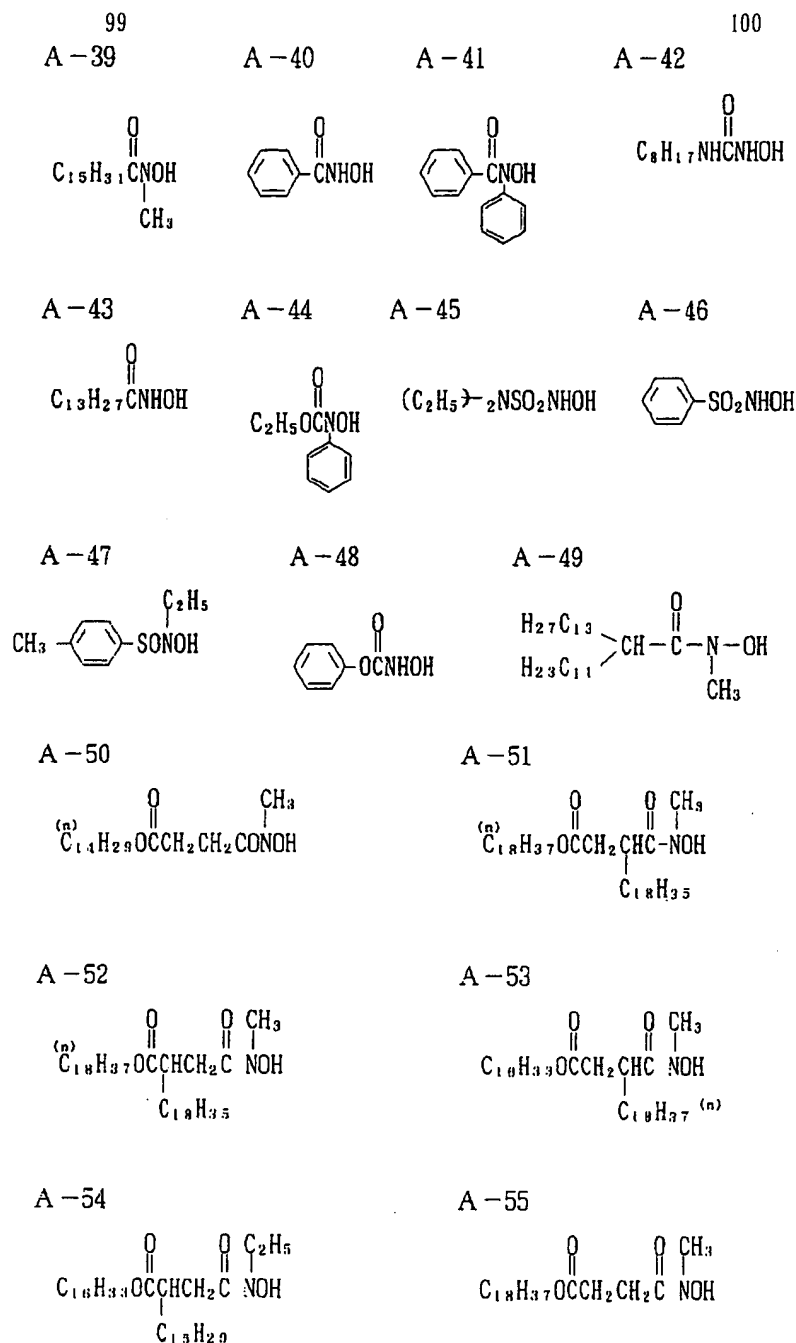


A-38



【0173】

【化82】



【0174】これらの化合物と、前記一般式 (A-I) 40 ~ (A-V) との対応関係は、以下の通り。

一般式 (A-I) : A-33 ~ A-55。

一般式 (A-II) : A-5 ~ A-7、A-10、A-20、A-30。

一般式 (A-III) : A-21 ~ A-29、A-31、A-32。

一般式 (A-IV) : A-8、A-11、A-19。

一般式 (A-V) : A-1 ~ A-4、A-9、A-12 ~ A-18。

本発明のこれらの化合物は、J. Org. Chem., 27, 4054 (

62), J. Amer. Chem. Soc., 73, 2981 ('51), 特公昭49-10692号等に記載の方法またはそれに準じた方法によって容易に合成することができる。本発明において、一般式 (A-I) ~ (A-V) で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。更に、乳剤調製時にあらかじめ添加してもよい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が、溶解度が上がるものについては、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加してもよい。本発明において、一般式 (A-I) ~ (A-V) で表され

101

る化合物のうち2種類以上を併用しても良い。たとえば、水可溶性のものと油溶性のものを併用することは、写真性能上有利である。化合物(A-I)~(A-V)の塗布量は、 $10^{-4}\text{mmol/m}^2 \sim 10\text{mmol/m}^2$ が好ましく、 $10^{-3}\text{mmol/m}^2 \sim 1\text{mmol/m}^2$ がより好ましい。

【0175】次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳しく説明する。本発明の一般式(I)で表される化合物は単独又は他の増感色素と組み合わせてハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる。

【0176】本発明の化合物(又、その他の増感色素について同様)を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び/または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0177】本発明の化合物の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3 μm の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

【0178】本発明の化合物は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、このメチン化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のご

102

とき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤にメチン化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、メチン化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号、同3,342,605号、同2,996,287号、同3,429,835号などに記載の方法も用いられる。

【0179】本発明における分光増感において有用な強色増感剤は、例えば米国特許3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号等に記載のピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アソリウム化合物などであり、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0180】本発明のハロゲン化銀感光材料に使用しうるハロゲン化銀は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれであってもよい。好ましいハロゲン化銀は臭化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀、または特開平2-42号に記載されている高塩化銀である。また、以下に感光材料の構成、処理などについて述べるが、特開平2-42号に記載の構成、処理は特に高塩化銀において好ましく用いられる。また、特開昭63-264743号に記載の構成、処理は特に塩臭化銀において好ましく用いられる。

【0181】ハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもっている、均一な相から成っているもよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子(例えばネガ型感光材料)でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子(例えば、内部潜像型感光材料)、または予めかぶらせた粒子(例えば直接ポジ型感光材料)であってもよい。前記の種々のハロゲン組成、晶癖、粒子内構造、形状および分布を有するハロゲン化銀粒子は、各種用途の感光性写真材料(要素)に於て使用される。

【0182】写真感光材料中のハロゲン化銀粒子は、立方体、14面体、菱12面体のような規則的(regular)な結晶体を有するものでもよく、また球状、平板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。

【0183】本発明の写真感光材料においては、乳剤層を形成するハロゲン化銀粒子のアスペクト比が3以上100以下である場合が好ましい。ここでのアスペクト比が3以上100以下であるとは、アスペクト比(ハロゲ

103

ン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み) が3以上100以下のハロゲン化銀粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上存在することを意味する。アスペクト比は好ましくは3以上20以下、最も好ましくは4以上12以下である。平板状粒子はガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング

(Gutoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248～257頁(1970年); US4,434,226号、同4,414,310、同4,433,048、同4,439,520及びGB2,112,157に記載の方法により簡単に調整できる。本発明の写真感光材料においては、その存在率が70%以上、特に好ましくは85%以上である。

【0184】本発明の化合物は、増感剤、増感色素、フィルター、アンチハレーションあるいはイラジェーション防止等の目的で下記の如き用途の感光材料に用いられる。これらの色素は感光性乳剤層以外に、中間層、保護層、バック層など所望の層に添加できる。本発明の化合物は、種々のカラー及び白黒用のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる。さらに詳しくは、カラーポジ用感光材料、カラーネガ用感光材料、カラー反転用感光材料(カプラーを含む場合もあり、含まぬ場合もある)、直接ポジ用ハロゲン化銀写真感光材料、製版用写真感光材料(例えばリスフィルム、リスデュプフィルムなど)、陰極線管ディスプレイ用感光材料、X線記録用感光材料(特にスクリーンを用いる直接及び間接撮影用材料)、銀塩拡散転写プロセス(Silver Salt diffusion transfer process)に用いられる感光材料、カラー拡散転写プロセスに用いる感光材料、ダイ・トランスファー・プロセス(imhibition process)に用いる感光材料、銀色素漂白法に用いる感光材料、熱現像用感光材料等に用いられる。

【0185】本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、ピー・グラフキデス(P. Glafkides)著「シミー・エ・フィジーク・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)」(ポールモンテル(Paul Montel)社刊、1967年)、ジー・エフ・デフェイン(G.F. Duffin)著「フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー(Photographic Emulsion Chemistry)」(ザ・フォーカルプレス(The Focal Press)刊、1966年)、ヴィ・エル・ツエリクマンら(V.L. Zelikman et al.)著「メーカー・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン(Making and Coating Photographic Emulsion)」(ザ・フォーカルプレス(The Focal Press)刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0186】またハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、同3,704,130

104

号、同4,297,439号、同4,276,374号など)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号など)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)などを用いることができる。ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。本発明に用いられる内部潜像型ハロゲン化銀乳剤としては例えば米国特許2,592,250号、同3,206,313号、同3,447,927号、同3,761,276号、及び同3,935,014号等に記載があるコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤、コア／シェル型ハロゲン化銀乳剤、異種金属を内蔵させたハロゲン化銀乳剤を挙げることができる。

【0187】ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えば、エイチ・フリーザー(H. Frieser)編「ディ・グランドラーゲン・デア・フォトグラフィッシェン・プロツェッセ・ミット・ジルベルハロゲニデン(Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden)」、アカデミッシェ・フェアラーグス社(Akademische Verlagsgesellschaft)社、(1968年)675～734頁に記載の方法を用いることができる。すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物(例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類)を用いる硫黄増感法;セレン増感法;還元性物質(例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアジンスルフィン酸、シラン化合物)を用いる還元増感法;貴金属化合物(例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pdなどの周期律表VIII族の金属の錯塩)を用いる貴金属増感法等を単独または組合せて用いることができる。

【0188】本発明に用いられる写真感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類たとえば米国特許第3,954,478号、同4,942,721号、特開昭59-191032号などに記載されているベンゾチアゾリウム塩、また特公昭59-26731号に記載されているその開環体、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類(特にニトロまたはハロゲン置換体);ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)、メルカプトピリミジン類;カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類;チオケ

105

トン化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；特開昭62-87957号に記載されているアセチレン化合物等；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

【0189】本発明のハロゲン化銀写真感光材料はシアンカブラー、マゼンタカブラー、イエローカブラーなどのカラーカブラー及びバブラーを分散する化合物を含むことができる。すなわち発色現像処理において芳香族1級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによって発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカブラーとして、5-ピラゾロンカブラー、ピラゾロベンズイミダゾールカブラー、シアノアセチルクマロンカブラー、開鎖アシルアセトニトリルカブラー等があり、イエローカブラーとして、アシルアセトアミドカブラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）等があり、シアンカブラーとして、ナフトールカブラーおよびフェノールカブラー等がある。これらのカブラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散のものが望ましい。カブラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果をもつカラードカブラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤を放出するカブラー（いわゆるDIRカブラー）であってもよい。またDIRカブラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であって現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

【0190】本発明の写真感光材料には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類などを含んでもよい。本発明のハロゲン化銀感光材料にはフィルター染料として、あるいはイラジェーション防止その他の種々の目的で、本発明のメチン化合物以外に、種々の染料を含んでもよい。この様な染料には、例えば英国特許第506, 385号、同1, 177, 429号、同1, 311, 884号、同1, 338, 799号、同1, 385, 371号、同1, 467, 214号、同1, 433, 102号、同1, 553, 516号、特開昭48-85130号、同49-114420号、同52-117123号、同55-161233号、同59-111640号、特公昭39-22069号、同43-13168号、同62-273527号、米国特許第3, 247, 127号、同3, 469, 985号、同4, 078, 933号等に記載された

106

ピラゾロン核やバルビツール酸核を有するオキシノール染料、米国特許第2, 533, 472号、同3, 379, 533号、英国特許第1, 278, 621号、特開平1-134447号、同1-183652号等に記載されたその他のオキシノール染料、英国特許第575, 691号、同680, 631号、同599, 623号、同786, 907号、同907, 125号、同1, 045, 609号、米国特許第4, 255, 326号、特公昭59-211043号等に記載されたアゾ染料、特開昭50-100116号、同54-118247号、英国特許第2, 014, 598号、同750, 031号等に記載されたアゾメチン染料、米国特許第2, 865, 752号に記載されたアントラキノ染料、米国特許第2, 533, 009号、同2, 688, 541号、同2, 538, 008号、英国特許第584, 609号、同1, 210, 252号、特開昭50-40625号、同51-3623号、同51-10927号、同54-118247号、特公昭48-3286号、同59-37303号等に記載されたアリーリデン染料、特公昭28-3082号、同44-16594号、同59-28898号等に記載されたスチリル染料、英国特許第446, 583号、同1, 335, 422号、特開昭59-228250号等に記載されたトリアリールメタン染料、英国特許第1, 075, 653号、同1, 153, 341号、同1, 284, 730号、同1, 475, 228号、同1, 542, 807号等に記載されたメロシアニン染料、米国特許第2, 843, 486号、同3, 294, 539号、特開平1-291247号等に記載されたシアニン染料などが挙げられる。

【0191】このような染料の拡散を防止するために以下の方法を用いることができる。例えば、解離したアニオン性染料と反対の電荷をもつ親水性ポリマーを媒染剤として層に共存させ、染料分子との相互作用によって染料を特定層中に局在化させる方法が、米国特許2, 548, 564号、同4, 124, 386号、同3, 625, 694号等に記載されている。また、水に不溶性の染料固体を用いて特定層を染色する方法が、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同63-27838号、同63-197943号、欧州特許第15, 601号等に記載されている。また、染料が吸着した金属塩微粒子を用いて特定層を染色する方法が米国特許第2, 719, 088号、同2, 496, 841号、同2, 496, 843号、特開昭60-45237号等に記載されている。

【0192】本発明の写真感光材料には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（たとえば現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で種々の界面活性剤を含んでもよい。本発明を実施するに際しては、その他添加剤がハロゲン化銀乳剤または他の親水性コロイドと共に用いられる、例えば、退色

107

防止剤、無機もしくは有機の硬膜剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、媒染剤、可塑剤、ラテックスポリマー、マツト剤などを挙げることができる。具体的には、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) Vol. 176 (1978, XI)、D-17643などに記載されている。また、本発明に用いられる写真感光材料には、保護コロイドとしてゼラチン等の親水性ポリマーが用いられる。完成 (finished) ハロゲン化銀乳剤等は、適切な支持体、例えばバライタ紙、レジコート紙、合成紙、トリアセテートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、その他のプラスチックベースまたはガラス板の上に塗布される。

【0193】写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行なえばよい。すなわち、自然光 (日光)、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポットなどの公知の多種の光源をいずれでも用いることができる。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、たとえばキセノン閃光灯や陰極線管を用いた1/10⁴~1/10⁶秒の露光を用いることもできるし、1秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組成を調節することができる。露光にレーザー光を用いることもできる。また電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。本発明を用いて作られる感光材料の写真処理には、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176号第28~30頁 (RD-17643) に記載されているような、公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。この写真処理は、目的に応じて、銀画像を形成する写真処理 (黒白写真処理)、あるいは色素像を形成する写真処理 (カラー写真処理) のいずれであってもよい。処理温度は普通18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃を越える温度としてもよい。

【0194】本発明で用いてもよい磁気記録を担持したハロゲン化銀写真感光材料 (以下「感材」ともいう。) は、特開平6-35118号、特開平6-17528号、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載される予め熱処理したポリエステル薄膜支持体、例えば、ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体で、50 μ m~300 μ m、好ましくは50 μ m~200 μ m、より好ましくは80~115 μ m、特に好ましくは85~105 μ mを40℃以上、ガラス転移温度以下の温度で1~1500時間熱処理 (アニール) し、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の紫外線照射、特公昭48-5043号、特開昭51-131576号等に記載のコロナ等の表面処理し、USP5, 326, 689

108

号に記載の下塗りをを行い必要に応じUSP2, 761, 791に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505号、特開平4-195726号、特開平6-59357号記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4-124642号、特開平4-124645号に記載されたストライプ状でも良い。更に、必要に応じ、特開平4-62543号の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀乳剤は特開平4-166932号、特開平3-41436号、特開平3-41437号を用いる。こうして作る感材は特公平4-86817号記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号に記載される方法に従って、従来の135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来より小さいフォーマット画面にマッチするようにパーフォーレーションを小フォーマット画面当たり片側2穴せん孔する。こうして出来たフィルムは特開平4-157459号のカートリッジ包装体や特開平5-210202号実施例の図9記載のカートリッジ、またはUSP4, 221, 479号、フィルムパトローネやUSP4, 834, 306号、US4, 834, 366号、USP5, 226, 613号、USP4, 846, 418号記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネはUSP4, 848, 693号、USP5, 317, 355号の様にベロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、USP5, 296, 886号の様なロック機構を持ったカートリッジやUSP5, 347, 334号に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128号に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398号、特開平6-101135号記載の自動巻き上げ式カメラや特開平6-205690号に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換できるカメラや特開平5-293138号、特開平5-283382号に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイヴィジョン撮影、通常撮影 (プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能) をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194号に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577号に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ (パトローネ) の機能を充分発揮

109

できる。この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514号、特開平6-222545号に記載の自現機で処理するか、処理の前または最中または後で特開平6-95265号、特開平4-123054号に記載のフィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364号記載のアスペクト比選択機能を利用しても良い。現像処理する際シネ型現像であれば、特開平5-119461号記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805号記載のアタッチ、デタッチ処理する。こう

【0195】

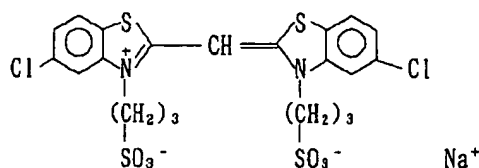
【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0196】実施例1

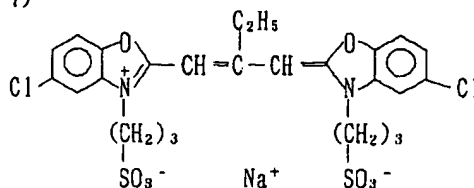
(1) 乳剤の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液(水1200ml、ゼラチン7.0g、KBr4.5gを含む)を30℃に保って攪拌しながら、1.9MAgNO₃水溶液と1.9MKBr水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。

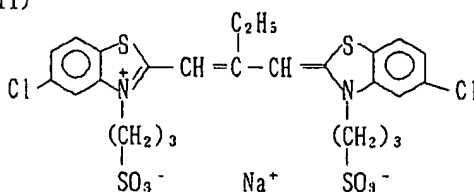
SD-1 (dye 4)



SD-2 (dye 7)



SD-3 (dye 11)



【0201】(2) 塗布試料の作製

110

この乳剤の内400mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml(ゼラチン20g、KBr1.2gを含む)を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。そしてAgNO₃水溶液(AgNO₃1.7gを含む)を1分30秒間かけて添加し、続いてNH₄NO₃(50wt%)水溶液7.0mlとNH₃(25wt%)7.0mlを添加し、さらに40分間熟成した。

【0197】次に乳剤をHNO₃(3N)でpH7にしてKBr1.0gを添加した後、1.9MAgNO₃水溶液366.5mlとKBr水溶液を、続いて1.9MAgNO₃水溶液53.6mlとKBr(KIを33.3mol%含む)水溶液を、そして1.9MAgNO₃水溶液160.5mlとKBr水溶液をpAgを7.9に保ちながら添加して、乳剤1を得た。

【0198】得られた乳剤1は、中間殻に沃化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が2.8であり、アスペクト比3以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は26%であった。粒子サイズの変動係数は7%であり、粒子サイズの平均は球相当径で0.98μmであった。

【0199】乳剤1を通常のプロキュレーション法により脱塩後、銀1molに対して増感色素SD-1、SD-2、又はSD-3を4×10⁻⁴mol/リットル添加し、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

【0200】

【化83】

50 下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム

111

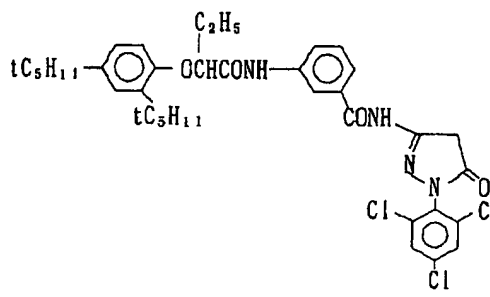
支持体に、表1に示すような乳剤層および保護層を塗布し、試料101～324を作成した。

112

【0202】

【表1】

表1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層	
・乳剤・・・乳剤1 (使用色素は表2参照)	
(銀 2.1×10^{-2} モル/ m^2)	
・カプラー (1.5×10^{-3} モル/ m^2)	
	
・トリクレジルフォスフェート	($1.10 g/m^2$)
・ゼラチン	($2.30 g/m^2$)
(2) 保護層	
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s- トリアジンナトリウム塩	($0.08 g/m^2$)
・ゼラチン	($1.80 g/m^2$)

【0203】これらの試料にセンシトメリー用露光 た。

(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行っ 30 【0204】

処 理 方 法

工程	処理時間	処理温度	補 充 量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38℃	33ml	20リットル
漂 白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水 洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定 着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗(1)	1分05秒	24℃	(2) から (1) へ の向流配管方式	10リットル
水洗(2)	1分00秒	24℃	1200ml	10リットル
安 定	1分05秒	38℃	25ml	10リットル
乾 燥	4分20秒	55℃		

補充量は3.5mm巾 1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—

113		114
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルア ミノ〕-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	10.05	10.05
(漂白液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.0	5.7
(定着液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170.0ml	200.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.7	6.6
(安定液)	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	5.8-8.0	5.8-8.0

【0205】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定し、フレッシュ感度、被りを評価した。感度は被り濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各試料の感度は試料101、201、301の値を100とした相対値で表した。また、作成した試料を50℃

80%RHの条件下で3日間経時した場合の感度、被りも示した。各試料に使用した乳剤および化合物種と各試料の感度の結果を後掲の表2、3、4に示す。

【0206】

【表2】

115

116

表2 増感色素SD-1使用

試料 No.	一般式(I) 又は (II)で表わ れる化合物	一般式(L) で 表われる化合物	フラッシュ 感度	被り	チー 後感 度	被り	備 考
101	1	—	100(基 準)	0.25	51	0.41	比 較
102	"	A-3	110	0.25	105	0.26	本発明
103	"	A-50	111	0.24	105	0.26	"
104	9	—	102	0.26	48	0.45	比 較
105	"	A-3	111	0.25	105	0.26	本発明
106	"	A-50	111	0.25	106	0.27	"
107	PMT-1	—	105	0.26	45	0.45	比 較
108	"	A-3	115	0.24	110	0.25	本発明
109	"	A-50	116	0.25	109	0.26	"
110	TU-3	—	106	0.26	51	0.48	比 較
111	"	A-3	115	0.25	109	0.26	本発明
112	"	A-50	116	0.24	110	0.25	"
113	Inv 8	—	101	0.27	35	0.47	比 較
114	"	A-3	110	0.25	105	0.26	本発明
115	"	A-50	110	0.25	106	0.26	"
116	Inv13	—	101	0.26	35	0.48	比 較
117	"	A-3	112	0.25	107	0.26	本発明
118	"	A-50	111	0.25	108	0.25	"
119	Inv36	—	100	0.27	44	0.45	比 較
120	"	A-3	111	0.24	106	0.25	本発明
121	"	A-50	113	0.24	108	0.25	"
122	Ins 1	—	102	0.27	51	0.49	比 較
123	"	A-3	112	0.25	108	0.26	本発明
124	"	A-50	114	0.25	110	0.26	"

1) 101 ~106 ; 添加量 4×10^{-3} mol/molAg107 ~124 ; 添加量 4×10^{-3} mol/molAg2) 添加量 4×10^{-3} mol/molAg

【0207】

【表3】

117

118

表3 増感色素SD-2使用

試料 No.	一般式(I) 又は (II)で表わされる化合物	一般式(L) で 表わされる化合物	フリンジ 感度	絞り	サモ 後感度	絞り	備 考
301	2	—	100(基 準)	0.35	35	0.62	比 較
302	"	A-3	110	0.33	100	0.35	本発明
303	"	A-50	111	0.32	103	0.34	"
304	10	—	99	0.36	36	0.65	比 較
305	"	A-3	108	0.33	100	0.34	本発明
306	"	A-50	110	0.33	100	0.35	"
307	PNT-2	—	101	0.35	37	0.66	比 較
308	"	A-3	112	0.32	102	0.33	本発明
309	"	A-50	114	0.33	102	0.34	"
310	TU-4	—	103	0.37	31	0.69	比 較
311	"	A-3	115	0.33	106	0.34	本発明
312	"	A-50	117	0.33	106	0.35	"
313	Inv16	—	101	0.35	31	0.70	比 較
314	"	A-3	118	0.32	110	0.33	本発明
315	"	A-50	117	0.32	114	0.34	"
316	Inv 1	—	103	0.36	38	0.68	比 較
317	"	A-3	113	0.32	103	0.33	本発明
318	"	A-50	112	0.33	103	0.34	"
319	Inv48	—	104	0.37	38	0.69	比 較
320	"	A-3	115	0.34	105	0.35	本発明
321	"	A-50	116	0.34	107	0.35	"
322	Ins 4	—	103	0.38	39	0.68	比 較
323	"	A-3	113	0.34	102	0.35	本発明
324	"	A-50	112	0.33	103	0.34	"

1) 301 ~ 306 ; 添加量 4×10^{-3} mol/molAg307 ~ 324 ; 添加量 4×10^{-6} mol/molAg2) 添加量 ; 4×10^{-3} mol/molAg

【0208】

【表4】

119

120

表4 増感色素SD-3使用

試料 No.	一般式(I) 又は (II)で表は れる化合物	一般式(L) で 表はれる化合物	フレッシュ 感度	被り	サーモ 後感度	被り	備 考
201	3	—	100(基 準)	0.40	25	0.95	比 較
202	"	A-3	110	0.38	100	0.40	本発明
203	"	A-50	110	0.37	102	0.39	"
204	11	—	100	0.41	22	0.99	比 較
205	"	A-3	112	0.37	100	0.39	本発明
206	"	A-50	113	0.37	101	0.38	"
207	PMT-3	—	103	0.42	29	1.01	比 較
208	"	A-3	115	0.38	105	0.40	本発明
209	"	A-50	114	0.37	103	0.39	"
210	S-16	—	105	0.41	22	0.95	比 較
211	"	A-3	115	0.40	106	0.41	本発明
212	"	A-50	117	0.39	107	0.41	"
213	Inv18	—	104	0.41	25	1.10	比 較
214	"	A-3	117	0.39	108	0.41	本発明
215	"	A-50	117	0.38	106	0.40	"
216	Inv20	—	103	0.41	29	1.01	比 較
217	"	A-3	115	0.40	105	0.41	本発明
218	"	A-50	116	0.39	107	0.41	"
219	Inv47	—	105	0.40	29	0.95	比 較
220	"	A-3	116	0.38	107	0.40	本発明
221	"	A-50	115	0.38	104	0.39	"
222	Ins 7	—	103	0.41	25	1.01	比 較
223	"	A-3	115	0.38	105	0.40	本発明
224	"	A-50	116	0.39	105	0.40	"

1) 201 ~206 ; 添加量 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$ 207 ~224 ; 添加量 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$ 2) 添加量 : $4 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$

【0209】表2、3、4より、本発明の化合物は比較化合物に比べ、フレッシュ感度が高いことが分かる。

又、サーモ後の減感、被り増加が少ない。

【0210】実施例2

特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤2とした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層の乳剤Dを乳剤2に置き換え、Ex S-1、2、3を増感色素(SD-3) ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$)と(Inv-18) ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$)、(L A-3) ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$)に置き換えた試料を試料201と201と同様な添加量の(SD-3)、(Inv-18)に置き換えた試料を試料202とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウエッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現象処理をしてシアン濃度測定を行なった。感度はかぶり濃度+0. 50

2の相対値で表示した。その結果、比較試料202の感度100(基準)に対して、本発明の試料201は110と高感度であり、生経時での被り増加も少なかった。

【0211】実施例3

特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、分光増感色素を増感色素(SD-1) ($8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$)、(PMT-1) ($8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$)もしくは増感色素(SD-1) ($8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$)、(PMT-1) ($8 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$)、(A-50) ($8 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$)に置き換えたことのみ異なる14面体状沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤301および302とした。また、特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更したことで、分光増感色素を増感色素(SD-1) ($8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$)、(Inv-13) ($8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$)もしくは増感色素(SD-1) ($8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$)、(Inv-13) ($8 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$)、(A-50) ($8 \times 10^{-3} \text{ mol/molAg}$)に置き換えたことのみ異なる立方体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤303および304とした。多層カラー感光

121

材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第15層の乳剤Jを乳剤301もしくは乳剤302に変更した試料を試料311および試料312とした。同様に、同実施例の第15層の乳剤Jを乳剤303もしくは乳剤304に変更した試料を試料313および試料314とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してイエロー濃度測定を行なった。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、比較試料311の感度を100とする相対値として示した。その結果、本発明の試料312の感度は111と高感度であった。さらに50℃80%RH3日間での被り増加も少なかった。また、同様に比較試料313の感度を100としたとき、本発明の試料314の感度は113と高感度であった。さらに、50℃、80%3日間での被り増加も少なかった。

【0212】実施例4

特開平5-313297号の実施例1の乳剤1および乳剤5と同様に八面体臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤および六角平板状臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤401および乳剤402とした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤401と増感色素(SD-2) ($9 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(Inv-48) ($9 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$) もしくは増感色素(SD-2) ($9 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(Inv-48) ($9 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$)、(A-3) ($9 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$) に置き換えて、試料411および試料412とした。同様に同実施例の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤402と増感色素(SD-2) ($8 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(Inv-1) ($8 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$) もしくは増感色素(SD-2) ($8 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(Inv-1) ($8 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$)、(A-3) ($8 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$) に置き換えて、試料413および試料414とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。感度は濃度1.0の相対値で表示した。比較の試料411の感度を100としたとき本発明の試料412の感度は111と高感度であり、さらに40℃80%RH2日間での被り増加も少なかった。また比較の試料413の感度を100としたとき本発明の試料414の感度は115と高感度であり、さらに40℃80%RH2日間での被り増加も少なかった。

【0213】実施例5

特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fとは、赤感性増感色素(S-1)を硫黄増感前に添加しないこと、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して

122

最適に金硫黄増感したこと、金硫黄増感後、増感色素(SD-1) ($2 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(9) ($2 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$) もしくは増感色素(SD-1) ($2 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(9) ($2 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$)、(A-50) ($2 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$) を添加したことのみ異なる塩臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤501および502とした。多層カラー印刷紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20における第1層の乳剤を乳剤501もしくは乳剤502に変更した試料を試料511および試料512とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行なった。その結果、比較試料511の感度を100としたとき本発明の試料512の感度は115と高感度であり、さらに60℃60%RH3日間での被り増加も少なかった。

【0214】実施例6

特開平8-122954号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感(B)とは、増感色素-1, 2を増感色素(SD-3) ($2 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$) (S-16) ($2 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$) もしくは増感色素(SD-3) ($2 \times 10^{-4} \text{mol/molAg}$)、(S-16) ($2 \times 10^{-5} \text{mol/molAg}$)、(A-3) ($2 \times 10^{-3} \text{mol/molAg}$) に置き換え添加したことのみ異なる化学増感を行い、これを乳剤601および乳剤602とした。塗布試料は特願平7-232036号の実施例1の乳剤を乳剤601もしくは乳剤602に置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組合せて同時押し出し法により両面に塗布し、これを試料611および試料612とした。片面当たりの塗布銀量は1.75g/m²とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フイルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特願平7-232036号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し試料611の感度を100として他を相対値で表した。その結果、本発明の試料612の感度は118と高感度であり、40℃80%RH4日間での被り増加も少なかった。露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR-4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

【0215】実施例7

特願平7-146891号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤701とした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤701と増感色素(SD-2) (5

123

$\times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Ins-4) ($5 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)
もしくは増感色素(SD-2) ($5 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Ins-4) ($5 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)、(A-3) ($5 \times 10^{-3}\text{mol/molAg}$)に置き換えて、試料711および試料712とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料711の感度を100とした。本発明の試料712の感度は111と高感度であり、さらに60℃50%RH3日間での被り増加も少なかった。

【0216】実施例8

特願平7-146891号の実施例3の乳剤Fと同様に八面体塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤層801とした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤801と増感色素(SD-1) ($5 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Inv-36) ($5 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)もしくは増感色素(SD-1) ($5 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Inv-36) ($5 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)、(A-3) ($5 \times 10^{-3}\text{mol/molAg}$)に置き換えて、試料811および試料812とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料811の感度を1

124

00とした。本発明の試料812の感度は115と高感度であり、40℃80%RH3日間での被り増加も少なかった。

【0217】実施例9

特開平7-159950号の実施例1の乳剤Eと同様に沃臭化銀乳剤を調製して乳剤9とした。多層カラー感光材料は特開平7-159950号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平7-159950号の実施例1の試料101における第10層の乳剤Eを乳剤9に置き換え、ExS-3を増感色素(SD-2) ($9 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Inv-1) ($9 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)もしくは(SD-2) ($9 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)、(Inv-1) ($9 \times 10^{-5}\text{mol/molAg}$)、(A-50) ($9 \times 10^{-3}\text{mol/molAg}$)に置き換え試料901および試料902とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平7-159950号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をして、マゼンタ濃度測定を行なった。

20 【0218】感度はかぶり+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料901の感度100(基準)に対して本発明の試料902の感度は115と高感度であり、さらに、50℃60%RH3日間での被り増加も少なかった。

【0219】

【発明の効果】本発明により、高画質で高感度、かつ保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年12月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正内容】

【0113】

【化42】

